

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN VON

P. A. C. GRAY, L. W. GILBERT, J. E. POOLANDER, G. M. K. WILKINSON, F. W. L. WILSON.

VIERTE FOLGE.

BAND 34. HEFT 3.

IM VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUERNER,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT.

VERLAG VON

W. WIEN UND E. PLANCK.



LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ROSSPLATZ 11.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Verlegern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
10 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 1907 12 M.
(Ausgegeben von H. Barth).

Inhalt.

	Seite
1. M. Thiesen. Zur Theorie des geschlossenen Resonators . . .	401
2. Mathias Cantor. Zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit nach Fizeau und akustische Analogien	499
3. K. George Falk. Die Entzündungstemperaturen von Gasgemischen	450
4. H. Wommelsdorf. „Eine neue Art von Influenzmaschinen mit allseits in festes Isolationsmaterial eingebetteten Sektoren.“ Zweite Mitteilung	498
5. W. Voigt und S. Kinoshita. Bestimmung absoluter Werte von Magnetisierungszahlen, insbesondere für Kristalle	492
6. A. Pflüger. Über Absorption in lumineszierenden Gasen . .	515
7. Heinrich Mach. Zur Physik der Flamme. Zweite Mitteilung	597
8. Georg Gehlhoff. Über Kathodengefülle und Spektren einiger zusammengesetzter Gase	583
9. V. Walfrid Ekman. Über die Bedeutung der Resonanz in der Theorie der Spektrallinien	579
10. Ludwig Geiger. Über die Begleiterscheinungen des inversen longitudinalen Zeemaneffektes	597
11. Albert Wigand. Zum Gesetze von Dulong und Petit (Erwiderung auf die Bemerkungen von R. Laemmle)	601
12. G. Jäger. Die Zustandsgleichung (zur Richtigstellung) . . .	607

Die Redaktion der Annalen wird von den uneigentlich genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Wien, Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 24.

1. Zur Theorie des geschlossenen Resonators; von M. Thiesen.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

1. *Einleitung.* Unter gewissen ideellen Voraussetzungen bleiben in geschlossenen Räumen stehende einmal vorhandene Schallschwingungen dauernd erhalten. Die Frequenz solcher Schwingungen hängt von der Größe und Form des Raumes ab; die Fälle, für welche die Aufgabe gelöst ist, die Beziehung zwischen der Form des Raumes und den möglichen Schwingungszahlen zu ermitteln, sind in einer besonderen Schrift von einem Schüler Kleins behandelt worden.¹⁾

Sind die Voraussetzungen der Theorie hinreichend erfüllt, so wird man durch Messung der Schwingungszahlen in Räumen von bekannter Größe die Schallgeschwindigkeit des Gases, welches den Raum erfüllt, berechnen können. Man wird dazu, schon um eine genaue Ausmessung ausführen zu können, eine der einfachsten Raumformen wählen, deren Theorie bekannt ist. Für *relative* Messungen ist es aber überhaupt nur nötig, daß der Raum bei den verschiedenen Gasfüllungen derselbe bleibt, da dann die Schwingungszahlen sich wie die Schallgeschwindigkeiten verhalten müssen. Auch einer etwa durch die Temperatur verursachten Änderung der Dimensionen des Raumes kann man leicht Rechnung tragen, da bei gleicher Raumform und Schallgeschwindigkeit die Wellenlängen den linearen Dimensionen proportional sind.

In genügender Näherung kann die Theorie meistens auch den Umstand berücksichtigen, daß, infolge der Elastizität seiner Wände, der Raum selbst veränderlich ist. Unter gewöhnlichen Umständen wird eine Korrektur aus diesem Grunde kaum anzubringen sein.²⁾

1) Fr. Poekels, Die partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, Leipzig 1891.

2) Vgl. D. J. Korteweg, Wied. Ann. 5. p. 525. 1878.

Eine praktisch wichtige und schwieriger zu behandelnde Abweichung von der einfachen Theorie soll den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes bilden. Reibung und Wärmeleitung beeinflussen die Schallgeschwindigkeit auch bei der ungehinderten Ausbreitung im freien Raume, aber bei den üblichen Tonhöhen in ganz verschwindendem Maße. Dagegen kann ihr Einfluß auf die Frequenz der stehenden Wellen in einem geschlossenen Raume recht merklich werden. Die Theorie muß jetzt die Energiezufuhr berücksichtigen, durch welche die Schwingungen erzeugt und unterhalten werden; damit wird die einfache Theorie des geschlossenen Resonators hinfällig. Das Problem, welches prinzipiell nicht mehr von der Theorie des offenen Resonators verschieden ist, muß dann so gefaßt werden, daß man fragt, in welchem Takte die Energie dem Resonator unter gegebenen Bedingungen zugeführt werden muß, damit die Schallschwingungen im Resonator größte Werte annehmen.

Immerhin wird man bei passend gewählten Verhältnissen die Lösungen der einfachen Theorie des geschlossenen Resonators als brauchbare Näherungen ansehen können und man kommt sogar, wie sich zeigen wird, in erster Näherung zu einer verhältnismäßig auch noch einfachen Theorie, in welcher die Art und Weise, in der die Energie dem Resonator zugeführt wird, oder die Art der Koppelung zwischen dem erregenden und dem erregten System keine Rolle spielt.

Die Grundlagen einer Theorie der Schallschwingungen unter Berücksichtigung von Reibung und Wärmeleitung rühren von Kirchhoff her.¹⁾ Helmholtz hatte eine Formel angegeben, nach welcher die Reibung eine sehr merkliche Rolle bei der Schallbewegung in engen Röhren spielt²⁾; aber die Beobachtung ergab eine noch größere Abhängigkeit von der Röhrenweite als Helmholtz' Formel. Man vermutete, daß auch die Wärmeleitung in Frage käme. Diesen Gedanken

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134. p. 177. 1868; Abhandlungen 1. p. 540. 1882.

2) H. v. Helmholtz, Verh. d. nat.-hist.-medizin. Vereins zu Heidelberg 3. p. 16. 1863; Abhandlungen 1. p. 383. 1862. Eine Ableitung gab Lord Rayleigh, Theory of Sound 2. p. 286—287. London 1878. Übersetzung von F. Neesen 2. p. 371—372. Braunschweig 1880.

führte Kirchhoff aus und kam für zylindrische Röhren von unbegrenzter Länge zu einer Formel, in welcher der Koeffizient der Helmholtzschen Korrektur in der That durch Berücksichtigung der Wärmeleitung vergrößert ist. Ob und wie weit diese Formel auch quantitativ den Beobachtungen entspricht, konnte Kirchhoff nicht feststellen, da damals noch keine brauchbaren Beobachtungen über die Wärmeleitung der Gase vorlagen. Theoretisch hatte freilich Maxwell eine Beziehung zwischen Reibung und Wärmeleitung aufgestellt; aber diese Beziehung nimmt, wie Kirchhoff hervorhebt, keine Rücksicht auf die Strahlung und konnte daher viel zu kleine Werte für die Wärmeleitung geben.¹⁾

Später sind einerseits Versuche über die Wärmeleitung der Luft und anderer Gase ausgeführt, andererseits besondere Untersuchungen zur Prüfung der Kirchhoffschen Formel angestellt worden. Es handelt sich in letzterem Falle um die Fragen, ob der Koeffizient in Helmholtz' Formel überhaupt konstant sei und ob er, falls dies zutrifft, den Wert habe, wie er sich nach Kirchhoff aus den bekannten Reibungs- und Wärmeleitungskoeffizienten berechnen läßt. Zu ganz bestimmten Ergebnissen haben diese Untersuchungen nicht geführt; im allgemeinen weisen sie aber darauf hin, daß auch die von Kirchhoff abgeleitete Korrektur für enge Röhren noch zu klein sei.

Bei einer Prüfung der Grundlagen von Kirchhoffs Theorie muß dieser Umstand sogleich auffallen. Denn Kirchhoff scheint der Wärmeleitung vielmehr einen zu großen Einfluß zuzuschreiben. Er nimmt an, daß das Gas an den Zylinderwänden durch den Einfluß dieser Wände stets auf gleicher Temperatur erhalten werde. Demgegenüber kann man an die Erfahrung denken, daß der Austausch von Wärme zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper an der Grenzfläche unter Umständen ein starkes Hindernis findet.

1) Diese Bemerkung Kirchhoffs ist von späteren Beobachtern mißverstanden worden. Sie spielt keine Rolle bei einer Prüfung der Kirchhoffschen Formel unter Zugrundelegung experimenteller Daten für die Wärmeleitung. Diese haben auch meist kleinere Werte ergeben als die Formel Maxwells.

Andererseits muß man erwarten, daß der Einfluß der Wärmeleitung sich hauptsächlich an den Röhrenden geltend machen wird, da bei Bewegungen, die wesentlich parallel der Achse erfolgen, hier die Dichte- und also auch die Temperaturänderungen am größten sind. Die Theorie Kirchhoffs kann aber die Bedingungen an den Röhrenden gar nicht berücksichtigen, und man erkennt schon hieraus, daß diese Theorie bestenfalls nur dann gelten kann, wenn, wie man es bei der Kundtschen Methode voraussetzt, die Bedingungen an den Enden ohne merklichen Einfluß sind, daß es aber unzulässig wäre, sie ohne weiteres auch auf *die* Methoden anzuwenden, bei denen Röhren- und Wellenlänge von gleicher Ordnung sind. Da eine solche Methode auch von mir ausgearbeitet wurde¹⁾, so habe ich den Versuch unternommen, neue Formeln abzuleiten, welche auch für solche Fälle gültig sind. Vorausgeschickt ist die Behandlung der Kugel, für welche die Endformeln verhältnismäßig leicht abzuleiten sind.

Einwände, welche sich vielleicht gegen Kirchhoffs analytische Behandlung des Problems erheben lassen, treffen nur das spezielle Problem des Kreiszylinders, nicht die eigentliche Grundlage der Theorie. Schon um einige Voraussetzungen allgemeiner fassen zu können, ist aber auch diese Grundlage neu hergeleitet worden, nach welcher die Lösung des Problems von mehreren Funktionen abhängt, welche Lösungen von drei nur durch einen Parameter unterschiedenen partiellen Differentialgleichungen sind.

Bei der weiteren Aufgabe, diese Funktionen für besonders einfach gestaltete praktisch wichtige Körper, die Kugel und den Zylinder zu bestimmen, konnte von verschiedenen Voraussetzungen ausgegangen werden, die sich der Wirklichkeit mehr oder weniger gut anschließen. Von vornherein aussichtslos mußte die Behandlung des Problems in dem Sinne erscheinen, daß man die Art der Zuleitung des Schalles zum Resonator oder die Rückwirkung der erregten auf die erregende Schall-schwingung berücksichtigte, da dies Problem selbst für den elektrischen Strom in den einfachsten Fällen noch nicht ge-

1) Physik.-techn. Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instrumentenk. 25. p. 111. 1895.

löst ist.¹⁾ Dagegen wurde zunächst vorausgesetzt, daß die Bedingungen an der Oberfläche gegeben seien, und insbesondere wurden diese Bedingungen nach Möglichkeit den Versuchsbedingungen angepaßt, wie sie sich bei der Methode des geschlossenen Resonators praktisch gestaltet haben.

Vollständig durchgeführt ist diese Behandlung allerdings in keinem Falle; vielmehr sind die Endformeln nur in einer ersten Näherung abgeleitet worden, welche, wie schon angedeutet, eine große Vereinfachung zuläßt. Dadurch ist freilich der Nachteil entstanden, daß die Schlußformeln nicht auf dem kürzesten Wege abgeleitet werden, und daß die Durchführung nicht ganz einheitlich erscheint. Dem steht aber der praktische Vorteil gegenüber, daß man für solche Fälle, in denen die erste Näherung nach einer oder der anderen Richtung hin nicht genügt, die Grundlagen vorfindet, auf denen man weitere Näherungen aufbauen kann. Auch wenn man zwar bei der ersten Näherung für die Schwingungszahl stehen bleiben, aber Näheres über die Form und über die Intensität der Schwingungen bei gegebener Erregung erfahren will, werden die hier gegebenen Formeln, soweit sie weiter gehen, als zur unmittelbaren Lösung der gestellten Aufgabe nötig ist, ihre Dienste tun.

2. *Ableitung der partiellen Differentialgleichungen.* Wir setzen voraus, daß die Geschwindigkeiten sowie die zeitlichen und örtlichen Änderungen von Druck und Temperatur sehr klein seien, und daß wir bei weiterer Differentiation die Faktoren der Differentialquotienten als konstant behandeln können, mit anderen Worten, daß die zu behandelnden Gleichungen den Charakter von linearen Differentialgleichungen besitzen. Damit sind alle Erscheinungen ausgeschlossen, die von der Intensität des Schalles abhängen.

Es seien x', y', z' die Komponenten der Geschwindigkeit; ρ, p, ϑ Dichte, Druck und Temperatur; t die Zeit; η_1 und η_2 Reibungsindizes (nach Stokes' Bezeichnung); Δ das Symbol

1) Allerdings scheint die Schwierigkeit solcher Lösungen durch H. Weber, Journal f. reine u. angew. Mathem. 75. p. 89. 1875 überschätzt zu werden.

für die Summe der zweiten Differentialquotienten; V die Divergenz der Geschwindigkeit; also

$$(1) \quad V = \frac{\partial x'}{\partial x} + \frac{\partial y'}{\partial y} + \frac{\partial z'}{\partial z}.$$

Dann ist

$$(2) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \varepsilon V = 0;$$

$$(3) \quad \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial p}{\partial x} = \eta_1 \Delta x' + \eta_2 \frac{\partial V}{\partial x},$$

wozu die analogen Gleichungen für y und z kommen.

An Stelle von x', y', z' kann man drei neue Größen einführen durch

$$(4) \quad \begin{cases} x' = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial z}, \\ y' = \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial z}, \\ z' = \frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \chi}{\partial y}. \end{cases}$$

Hieraus folgt

$$(5) \quad V = \Delta \varphi.$$

Setzt man ferner

$$(6) \quad \begin{cases} A = \frac{\partial \psi}{\partial t} - \eta_1 \Delta \psi, \\ B = \frac{\partial \chi}{\partial t} - \eta_1 \Delta \chi, \\ C = \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \eta_1 \Delta \varphi - \eta_2 V + \int \frac{dp}{\varepsilon}, \end{cases}$$

so gehen die Gleichungen (3) über in

$$(7) \quad \begin{cases} 0 = \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial z}, \\ 0 = \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial B}{\partial z}, \\ 0 = \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial A}{\partial x} - \frac{\partial B}{\partial y}, \end{cases}$$

aus denen folgt

$$(8) \quad 0 = \Delta C.$$

Aus der Zustandsgleichung des betrachteten Gases möge die Beziehung folgen

$$(9) \quad dp = a^2 d\varepsilon + \varepsilon d\vartheta.$$

Differentiieren wir nun die letzte der Gleichungen (6) nach t und eliminieren $\partial p / \partial t$ durch (9), $\partial \varepsilon / \partial t$ durch (2) und V durch (5), so ergibt sich

$$(10) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - (\eta_1 + \eta_2) \frac{\partial}{\partial t} \Delta \varphi - \alpha^2 \Delta \varphi + e \frac{\partial \vartheta}{\partial t}.$$

Endlich stellen wir noch eine Beziehung dadurch auf, daß wir die Summe der beiden Wärmengen gleich Null setzen, von denen die eine in dem Elementarvolumen infolge der zeitlichen Änderung von Dichte und Temperatur entsteht, die andere ihm durch die Wärmeleitung zugeführt wird. Dieser Beziehung läßt sich die Form geben

$$(11) \quad 0 = \varepsilon e \eta_3 \Delta \vartheta + (b^2 - \alpha^2) \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \varepsilon e \frac{\partial \vartheta}{\partial t},$$

oder bei Benutzung von (2) und (5)

$$(12) \quad e \eta_3 \Delta \vartheta - (b^2 - \alpha^2) \Delta \varphi = e \frac{\partial \vartheta}{\partial t}.$$

Unter Benutzung dieser Gleichung können wir noch an Stelle von (9) etwas zweckmäßiger schreiben

$$(13) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - b^2 \Delta \varphi + e \eta_3 \Delta \vartheta = (\eta_1 + \eta_2) \frac{\partial}{\partial t} \Delta \varphi + \frac{\partial C}{\partial t}.$$

Aus den Gleichungen (8), (12) und (13) ließen sich ohne Schwierigkeit partielle Differentialgleichungen ableiten, die nur die Größen φ oder ϑ enthalten; doch wird dadurch die weitere Behandlung nicht vereinfacht.

3. *Allgemeine Lösung in rechtwinkligen Koordinaten.* Da die aufgestellten Differentialgleichungen linear sind, so kann ihre allgemeine Lösung aus partikularen zusammengesetzt werden. Wir nehmen für diese Lösungen an, daß sie die Zeit in Form eines Faktors $e^{i\alpha t}$ enthalten, wo i die imaginäre Einheit, α eine Konstante bezeichnet, die wir später als reell voraussetzen. Es werden also im folgenden nur die rein periodischen Teile der Bewegung und der Temperatur berücksichtigt werden. Insoweit die Lösung von den Koordinaten abhängt, bezeichnen wir sie mit $H_{[x^2]}$; dieses Symbol, bei dem x^2 eine im allgemeinen komplexe Konstante ist, soll eine Größe bezeichnen, welche der partiellen Differentialgleichung

$$(14) \quad \Delta H_{[x^2]} = 4x^2 H_{[x^2]}$$

genügt.

Man findet nun Lösungen der Gleichungen (8), (12), (13), in denen φ , ϑ , C nur durch einen konstanten Faktor unterschieden sind, wenn man setzt

$$(15) \quad \begin{cases} \varphi = H_{[x^3]}, \\ \vartheta = h H_{[x^3]}, \\ C = c H_{[x^3]}. \end{cases}$$

Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Ist zunächst $c=0$, so folgt aus (12) und (13)

$$(16) \quad e h (4 x^3 \eta_3 - i \alpha) = (b^2 - a^2) 4 x^3;$$

$$(17) \quad a^2 + 4 b^2 x^3 + 4 x^2 i \alpha (\eta_1 + \eta_2) = 4 x^2 e h \eta_3.$$

Aus diesen Gleichungen folgt durch Elimination von $e h$ eine Gleichung zweiten Grades für x^3 . Ihre beiden Wurzeln mögen mit x_1^3 und x_2^3 bezeichnet und die zugehörigen Werte von h ebenfalls durch Indizes unterschieden werden.

Ist andererseits c von Null verschieden, so ist, wegen Gleichung (7), $x^3 = 0$ und man erhält, da α nicht verschwinden soll,

$$h = 0, \quad c = i \alpha.$$

Die vollständigen Lösungen bei gegebenem α sind also, wenn wir die verschiedenen Funktionen durch Indizes unterscheiden,

$$(18) \quad \begin{cases} \varphi = H_{1[x_1^3]} + H_{2[x_2^3]} + H_{0[0]}, \\ \vartheta = h_1 H_{1[x_1^3]} + h_2 H_{2[x_2^3]}, \\ C = i \alpha H_{0[0]}. \end{cases}$$

Aus dem soeben gefundenen Werte von C ergeben sich A und B mittels der Gleichungen (7) und aus diesen für ψ und χ mittels (6) die partikulären Lösungen

$$\psi = \frac{A}{i \alpha}; \quad \chi = \frac{B}{i \alpha}.$$

Allgemeine Lösungen erhält man durch Zufügung von Lösungen der Differentialgleichung

$$0 = \frac{\partial \psi}{\partial t} - \eta_1 A \psi.$$

Man kann dieser allgemeinen Lösung die folgende Form geben. Es sei

$$(19) \quad 4 x_1^3 = \frac{i \alpha}{\eta_1},$$

so ist

$$(20) \quad \begin{cases} \psi = \frac{A}{i\alpha} + \frac{\partial^2}{\partial x \partial x} H_4[x_1^2], \\ \chi = \frac{B}{i\alpha} + \frac{\partial^2}{\partial y \partial y} H_6[x_2^2]. \end{cases}$$

Aus den Werten von φ , ψ , χ folgt nun schließlich mittels der Gleichungen (4) unter Berücksichtigung der Bedeutung von A und B , da sich $H_{0[0]}$ forthebt,

$$(21) \quad \begin{cases} x' = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ H_1[x_1^2] + H_2[x_2^2] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} H_4[x_1^2] \right\}, \\ y' = \frac{\partial}{\partial y} \left\{ H_1[x_1^2] + H_2[x_2^2] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} H_6[x_2^2] \right\}, \\ z' = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ H_1[x_1^2] + H_3[x_2^2] - \frac{\partial^2}{\partial x^2} H_4[x_1^2] - \frac{\partial^2}{\partial y^2} H_6[x_2^2] \right\}. \end{cases}$$

4. *Umformung für Rotationskörper.* Behufs ihrer Anwendung auf Rotationskörper sollen jetzt die Gleichungen (21) durch Einführung von Polarkoordinaten umgeformt werden. Es sei

$$(22) \quad \begin{cases} x + iy = \rho e^{i\sigma}, \\ x' + iy' = \rho' e^{i\sigma} + i\rho \sigma' e^{i\sigma}; \end{cases}$$

$$(23) \quad \frac{\partial}{\partial x} H_4[x_1^2] + i \frac{\partial}{\partial y} H_6[x_2^2] = e^{i\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial \rho} H_3[x_2^2] + i \frac{\partial}{\partial \sigma} G \right),$$

so ergibt sich

$$(24) \quad \begin{cases} z' = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ H_1[x_1^2] + H_2[x_2^2] - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} H_3[x_2^2] - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 G}{\partial \sigma^2} \right\}, \\ \rho' = \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ H_1[x_1^2] + H_2[x_2^2] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} H_3[x_2^2] \right\}, \\ \rho \sigma' = \frac{\partial}{\partial \sigma} \left\{ H_1[x_1^2] + H_2[x_2^2] + \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right\}. \end{cases}$$

Da die linke Seite von (23) der Differentialgleichung (14) für $x^2 = x_2^2$ genügt, so müssen

$$\frac{\partial}{\partial \rho} H_3[x_2^2] \quad \text{und} \quad \frac{\partial G}{\partial \sigma}$$

Lösungen der folgenden Gleichung sein

$$(25) \quad \Delta U = \left(4x^2 + \frac{1}{\rho^2} \right) U.$$

Wir werden ausschließlich den Fall betrachten, daß die Bewegung und Temperaturverteilung unabhängig vom Azimut σ

ist. Dann fällt G in den Gleichungen (24) fort, σ' verschwindet, und die Gleichung (14) geht über in

$$(26) \quad \frac{\partial^2 H}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial H}{\partial \varrho} + \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} = 4x^2 H.$$

Wie schon durch die Bezeichnung vorweggenommen wurde, wird diese Gleichung für $x^2 = x_3^2$ auch durch $H_{3[x_3]}$ erfüllt.

Hat die tönende Gasmasse die Gestalt einer Kugel, so ist eine weitere Umformung zweckmäßig. Wir setzen

$$(27) \quad \begin{cases} z = r c, & \varrho = r \sqrt{1 - c^2}, \\ z' = r' c + c r', & \varrho' = r' \frac{\varrho}{r} - \frac{r^2 c c'}{\varrho}; \end{cases}$$

$$(28) \quad W = \varrho \frac{\partial^2}{\partial x \partial \varrho} H_{3[x_3]},$$

woraus folgt

$$(29) \quad \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + (1 - c^2) \frac{\partial^2 W}{r^2 \partial c^2} = 4x_3^2 W,$$

und erhalten

$$(30) \quad \begin{cases} r' = \frac{\partial}{\partial r} \{H_{1[x_1]} + H_{2[x_2]}\} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial W}{\partial c}, \\ r c' = \frac{1 - c^2}{r} \frac{\partial}{\partial c} \{H_{1[x_1]} + H_{2[x_2]}\} - \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r}. \end{cases}$$

In den neuen Variablen ist

$$(31) \quad \Delta H = \frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial H}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial c} (1 - c^2) \frac{\partial H}{\partial c}.$$

Zu diesen Bewegungsgleichungen kommt noch stets die schon früher abgeleitete Gleichung (18) für den periodischen Teil der Temperatur ϑ .

5. *Kugel bei zentraler Erregung.* Die vorstehend abgeleiteten Gleichungen sollen nun zunächst auf die Luftschwingungen in einer Kugel unter der Voraussetzung angewandt werden, daß Bewegungen und Temperatur nur von r , dem Abstände vom Mittelpunkte abhängen. Es ist dann nur die erste der Gleichungen (30) zu berücksichtigen und in dieser der zweite Term rechts fortzulassen.

Als Lösung der Differentialgleichung (14) und unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von der Zeit kann dann $H_{[x]}$ in die Form gebracht werden

$$(32) \quad H_{[x]} = \frac{1}{r} C e^{i \alpha t + 2 \pi r};$$

genauer sind rechts zwei Terme mit verschiedenem Vorzeichen von x und verschiedenem konstantem Faktor C hinzuschreiben. Berücksichtigt man nun noch, daß x^2 zwei Werte hat und daß die Konstanten komplex sind, so ergibt sich die Lösung des Problems abhängig von acht reellen Konstanten. Zu berücksichtigen ist natürlich nur der reelle Teil der Lösung, doch übersieht man leicht, daß man mit großem Vorteile die komplexe Bezeichnung beibehalten kann. Die acht reellen Konstanten sind bestimmt, wenn auf zwei konzentrischen Kugelflächen r' und ϑ nach Amplitude und Phase als periodische Funktionen der Zeit gegeben sind.

Bei einer Anwendung wird nur der Fall zu berücksichtigen sein, daß die Unterhaltung der Schwingungen vom Mittelpunkt aus erfolgt. Denn andernfalls würde es praktisch schwer ausführbar sein, die erregende Ursache gleichzeitig auf alle Stellen der Kugelfläche mit derselben Phase wirken zu lassen. Wir nehmen an, daß für sehr kleine r die Temperatur einen endlichen Wert habe und daß hier

$$r^2 r' = -m e^{i a t}$$

sei.¹⁾

Gehen nun beim Zeichenwechsel von x die Indizes 1 und 2 der Konstanten in 3 und 4 über, so werden diese Bedingungen

$$0 = h_1 (C_1 + C_3) + h_2 (C_2 + C_4),$$

$$m = C_1 + C_3 + C_2 + C_4,$$

und daraus

$$(33) \quad C_1 + C_3 = m \frac{h_2}{h_2 - h_1}, \quad C_2 + C_4 = m \frac{h_1}{h_1 - h_2}.$$

Für die Kugeloberfläche, $r=R$, ergeben sich zwei weitere Bedingungen. Wir nehmen erstens an, daß hier $r'=0$, also die Hülle starr sei; zweitens soll hier für die Temperatur die Bedingung gelten

$$(34) \quad \vartheta + \zeta \frac{\partial \vartheta}{\partial r} = 0, \text{ für } r=R,$$

wo ζ eine reelle Konstante bezeichnet.

Bei der Ableitung der noch unbestimmten Konstanten aus diesen Bedingungen soll sogleich eine Vernachlässigung ein-

1) Man übersieht leicht, daß abweichende Formulierungen der Bedingungen für den Mittelpunkt nichts Wesentliches ändern.

geführt werden. Wie später genauer abgeleitet wird, hat von den Größen $2\alpha R$ die eine einen großen positiven reellen Teil; es sei dies $2\alpha_2 R$. Dann kann $C_4 e^{-2\alpha_2 R}$ vernachlässigt werden, da C_4 selbst nicht groß ist. Denn, wie sich zeigen wird, ist $C_3 e^{2\alpha_2 R}$ endlich, C_2 also äußerst klein und daher muß (wegen (33)) C_4 einen endlichen, übrigens selbst schon kleinen Wert haben.

Zur Abkürzung setzen wir

$$(35) \quad H_1 = C_1 e^{2\alpha_1 R}, \quad H_2 = C_2 e^{2\alpha_2 R}, \quad H_3 = C_3 e^{-2\alpha_1 R},$$

$$(36) \quad 2\mathfrak{C} = e^{2\alpha_1 R} + e^{-2\alpha_1 R}, \quad 2\mathfrak{S} = e^{2\alpha_1 R} - e^{-2\alpha_1 R};$$

dann ergeben die Bedingungen für die Oberfläche

$$0 = H_1 + H_3 - 2\alpha_1 R(H_1 - H_3) + (1 - 2\alpha_2 R)H_2,$$

$$0 = H_1 + H_3 + \frac{2\alpha_1 R\zeta}{R-\zeta}(H_1 - H_3) + \left(1 + \frac{2\alpha_2 R\zeta}{R-\zeta}\right)\frac{h_2}{h_1}H_2.$$

Fügt man dazu die Identität

$$C_1 + C_3 = (H_1 + H_3)\mathfrak{C} - (H_1 - H_3)\mathfrak{S},$$

so erhält man aus den drei Gleichungen das Resultat

$$(37) \quad \begin{cases} D(H_1 + H_3) = 2\alpha_1 R(C_1 + C_3) \left\{ (2\alpha_2 R - 1) \frac{\zeta}{R-\zeta} - \frac{h_2}{h_1} \left(1 + \frac{2\alpha_2 R\zeta}{R-\zeta} \right) \right\}, \\ D(H_1 - H_3) = (C_1 + C_3) \left\{ 1 - 2\alpha_2 R - \frac{h_2}{h_1} \left(1 + \frac{2\alpha_2 R\zeta}{R-\zeta} \right) \right\}, \\ DH_2 = (C_1 + C_3) \frac{2\alpha_1 R^2}{R-\zeta}, \\ D = (2\alpha_2 R - 1) \left(\frac{2\alpha_1 R\zeta}{R-\zeta} \mathfrak{C} + \mathfrak{S} \right) - \frac{h_2}{h_1} \left(1 + \frac{2\alpha_2 R\zeta}{R-\zeta} \right) (2\alpha_1 R\mathfrak{C} - \mathfrak{S}). \end{cases}$$

Da $C_1 + C_3$ durch (33) gegeben ist, so sind hiermit auch die einzelnen H und also auch die Größen C_1, C_2, C_3 bestimmt, während C_4 unter Vernachlässigung von C_2 durch (33) gegeben ist.

Wir stellen uns nun die Aufgabe, zu untersuchen, für welchen Wert von α bei einer gegebenen Erregung, also bei einem gegebenen Werte von m die Schwingungen am stärksten werden. Gemessen werden soll die Stärke der Schwingungen

durch die Größe der Druckschwankungen an der Kugeloberfläche.

Aus den Gleichungen (9), (2) und (5) folgt

$$(38) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \epsilon \left(e \frac{\partial \vartheta}{\partial t} - a^2 \Delta \varphi \right),$$

oder, wenn man für ϑ und φ ihre Werte nach (18) setzt,

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial p}{\partial t} = (i a e h_1 - 4 x_1^2 a^2) H_{1[x_1]} + (i a e h_2 - 4 x_2^2 a^2) H_{2[x_2]},$$

oder auch bei Benutzung der Gleichungen (16), (17)

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial p}{\partial t} &= a^2 (H_{1[x_1]} + H_{2[x_2]}) + 4 i a (\eta_1 + \eta_2) (x_1^2 H_{1[x_1]} \\ &\quad + x_2^2 H_{2[x_2]}). \end{aligned} \right.$$

In diesen allgemein gültigen Ausdruck wären im vorliegenden Falle $H_{1[x_1]}$ und $H_{2[x_2]}$ durch (32), (35), (37) zu bestimmen, und dann wäre zu untersuchen, für welchen Wert von a der Modul des Faktors von $e^{i a t}$ ein Maximum wird. Die Durchführung bietet im vorliegenden Falle keine prinzipielle Schwierigkeit, hat aber zunächst auch kein besonderes Interesse; mit Berücksichtigung von praktisch zulässigen Vernachlässigungen soll sie weiterhin gegeben werden.

6. *Allgemeinerer Fall der Kugel.* An zweiter Stelle betrachten wir die Schallschwingungen in einer Kugel, wenn die Erregung von der Oberfläche ausgeht; für die Anwendung ist der Fall besonders wichtig, daß die Erregung sich nur auf eine kleine Stelle der Oberfläche beschränkt.

In diesem Falle ist eine geeignete Lösung von (14)

$$(40) \quad H_{[x]} = \frac{1}{r} e^{i a t} \sum_{n=0}^{\infty} C^n P_{[c]}^n F_{[x]}^n.$$

Hier sind die C^n Konstanten, die $P_{[c]}^n$ die durch

$$\{1 + x^2 - 2 x c\}^{-1/2} = \sum x^n P_{[c]}^n$$

definierten einfachen Kugelfunktionen und die $F_{[r]}^n$ Lösungen der Gleichung

$$(41) \quad \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} = \left(4 + \frac{n(n+1)}{r^2} \right) F.$$

Diese Lösungen bestimmen wir dadurch, daß sein möge

$$(42) \quad 2 F_{[r]}^0 = e^{2r} - e^{-2r}, \quad 2 F_{[r]}^1 = e^{2r} + e^{-2r},$$

während die Funktionen mit anderem Index hieraus rekurrend durch die Formel

$$(43) \quad F_{[r]}^{n-1} - F_{[r]}^{n+1} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{r} F_{[r]}^n$$

zu berechnen sind.

Wir bemerken noch die Formel

$$(44) \quad \frac{d F_{[r]}^n}{d r} = 2 F_{[r]}^{n+1} + \frac{n+1}{r} F_{[r]}^n = 2 F_{[r]}^{n-1} - \frac{n}{r} F_{[r]}^n,$$

die sich, wie die übrigen, leicht aus der Theorie der Zylinderfunktionen ergibt.

Entwickelt man nun auch $\partial W / \partial c$ nach Kugelfunktionen, wo W die durch (28) oder (29) definierte Größe bezeichnet, so ergibt sich für den von r abhängigen Faktor ebenfalls die Bedingungsgleichung (41), wenn darin $x_3 r$ an Stelle von r gesetzt wird. Man kann daher setzen

$$(45) \quad \frac{\partial W}{\partial c} = \sum C_s^n P_{[c]}^n F_{[x_3 r]}^n e^{i a t}.$$

Der Bedingung, daß die Bewegung im Mittelpunkte endlich bleiben muß, ist dadurch genügt, daß nur positive Werte von n berücksichtigt werden. Einer Berücksichtigung des Doppelzeichens von x bedarf es nicht mehr, da die $F_{[r]}^n$ entweder gerade oder ungerade Funktionen des Argumentes sind.

Es soll nun die Annahme gemacht werden, daß an der Kugeloberfläche die Bewegung im allgemeinen verschwinde, aber mit Ausnahme einer sehr kleinen Fläche, für welche c zwischen $\sqrt{1 - \varepsilon^2}$ und 1 liegen möge. Festzustellen, welches die genauere Form der erregenden Bewegung ist, wird sehr schwierig sein, doch kann man wohl zwei extreme typische Fälle unterscheiden. Man könnte erstens annehmen, daß die Luftbewegung senkrecht zur Öffnung und im ganzen Querschnitt mit derselben Geschwindigkeit stattfindet, und man könnte zweitens die Bewegung in der Öffnung der elektrischen Strömung gleichsetzen, welche die kreisförmige Öffnung in einem isolierenden ebenen Schirm durchsetzt, der den unendlichen leitenden Raum in zwei Teile teilt. Auch in dem letzteren Falle findet die Strömung nur senkrecht zur Öffnung statt, wird aber an den Rändern der Öffnung unendlich groß; ebenso wird c' in einer der Öffnung nahe liegenden Ebene und nahe den Rändern

sehr groß. Tatsächlich müßte sich aber durch den Einfluß der Reibung der zweite Fall dem ersten nähern.

Verzichtet man auf die Untersuchung der Bewegung in unmittelbarer Nähe der Öffnung, so kommen nur Mittelwerte zur Geltung und die beiden Fälle unterscheiden sich nicht mehr. Wir setzen daher voraus, daß c' für die ganze Oberfläche infolge der äußeren Reibung verschwindet und daß r' im allgemeinen auch verschwinde, aber zwischen $c=1$ und $c=\sqrt{1-\varepsilon^2}$ den Wert $m e^{i\alpha t}/\varepsilon^2$ habe. Für ϑ soll Gleichung (34) gelten.

Durch Entwicklung nach Kugelfunktionen findet man dann, für $r=R$

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} r' &= \frac{m}{\varepsilon^2} e^{i\alpha t} \sum P_{[c]}^n \frac{2n+1}{2} \int_{\sqrt{1-\varepsilon^2}}^1 P_{[x]}^n dx \\ &= -m e^{i\alpha t} \sum \frac{2n+1}{2n(n+1)} P_{[c]}^n \frac{\partial}{\partial x} P_{[x]}^n, \quad x = \sqrt{1-\varepsilon^2}. \end{aligned} \right.$$

Ist ε genügend klein, so kann man auch, abgesehen von Werten von c , die sehr nahe bei 1 liegen, setzen

$$r' = \frac{m}{4} e^{i\alpha t} \sum (2n+1) P_{[c]}^n, \quad r=R.$$

Es ist nun leicht, die Bedingungen für die Oberfläche abzuleiten, wenn man die Werte von $H_{[x]}^n$ aus (40) und von W aus (45) in die Gleichungen (30) und (18) für r' , c' , ϑ einführt und die Differentialgleichung für die Kugelfunktionen, sowie Gleichung (44) berücksichtigt. Setzt man zur Abkürzung

$$(47) \quad F_1^n = F_{[x_1, R]}^n$$

und entsprechend für die anderen Indizes, so erhält man für jeden Wert von n

$$(48) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{m}{4} (n+1) &= C_1^n \left(\frac{2x_1}{R} F_1^{n+1} + \frac{n}{R^2} F_1^n \right) \\ &\quad + C_2^n \left(\frac{2x_2}{R} F_2^{n+1} + \frac{n}{R^2} F_2^n \right) + \frac{1}{R^2} C_3^n F_3^n, \\ 0 &= n(n+1) (C_1^n F_1^n + C_2^n F_2^n) + C_3^n (2x_3 R F_3^{n+1} + (n+1) F_3^n), \\ 0 &= h_1 C_1^n \left(F_1^n + \zeta \left(2x_1 F_1^{n+1} + \frac{n}{R} F_1^n \right) \right) \\ &\quad + h_2 C_2^n \left(F_2^n + \zeta \left(2x_2 F_2^{n+1} + \frac{n}{R} F_2^n \right) \right). \end{aligned} \right.$$

Durch Auflösung der Gleichungen lassen sich die Konstanten C_1^n , C_2^n , C_3^n bestimmen, doch soll auch in diesem Falle die weitere Behandlung erst weiterhin und nur angenähert erfolgen.

7. *Kreiszyylinder.* Die wichtigste Form des Resonators zur Bestimmung absoluter Schallgeschwindigkeiten ist die eines endlichen Kreiszyinders mit ebenen Endflächen. Insbesondere nehmen wir an, daß die Erregungsstelle in der Mitte der einen Endfläche liegt, die Prüfungsstelle, deren Druckschwankung die Stärke der Resonanz anzeigt, in der Mitte der anderen.

Für die erste dieser Ebenen möge $z = 0$, für die zweite $z = +\pi$ sein, der Radius des Zylinders sei r . Es handelt sich darum, für $H_{[r,z]}$ eine geeignete Darstellung innerhalb des Zylinders zu finden.

Es sei

$$(49) \quad I_{[r]}^n = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{2r \cos \vartheta} \cos [n \vartheta] d\vartheta,$$

für $n = 0$ soll der Index fortgelassen werden. Die Größen β , seien die positiven Wurzeln der Gleichung

$$(50) \quad I_{[i\beta]}' = 0,$$

ferner setzen wir zur Abkürzung

$$(51) \quad I_{[i\beta_r]} = j_r.$$

Die Größen $\beta_0 = 0$ und $j_0 = 1$ müssen meistens von den anderen gesondert betrachtet werden, die numerischen Werte der übrigen β_r und j_r sind sehr genau bekannt.¹⁾

Setzt man noch

$$(52) \quad \varrho = r r,$$

so läßt sich $H_{[r,z]}$ innerhalb des Zylinders und an den Grenzen durch die Doppelsumme ausdrücken²⁾

$$(53) \quad H_{[r,z]} = \sum_0^\infty \sum_0^\infty C_r^n \cos [nz] I_{[i\beta_r, r]}.$$

Um von diesem Ausdrucke Differentialquotienten bilden zu können, die an den Grenzen nicht ihre Bedeutung verlieren, fügen wir nach Bedarf noch die Ausdrücke zu

1) E. Meissel, Kieler Programm Nr. 284, p. 4. 1890.

2) Man kann auch von einfachen Summen ausgehen, deren einzelne Terme die Differentialgleichung (14) erfüllen; doch ist das hier eingeschlagene Verfahren wohl vorzuziehen.

$$(54) \quad \begin{cases} 0 = S \left(z - \frac{\pi}{2} + \frac{4}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{\cos[(2n-1)z]}{(2n-1)^3} \right), \\ 0 = T \left(z^2 - \frac{\pi^2}{8} - 4 \sum_1^{\infty} \frac{z^{2n}}{n^3} \cos[nz] \right), \end{cases}$$

$$(55) \quad 0 = U \left(r^2 - \frac{1}{2} - \sum_1^{\infty} \frac{I_{[i\beta_v r]}}{j_v \beta_v^3} \right),$$

falls S und T Funktionen von r , U eine Funktion von z bezeichnet. Für diese Funktionen sollen die Entwicklungen gelten

$$(56) \quad \begin{cases} S = \sum_0^{\infty} D_v I_{[i\beta_v r]} + D \left(r^2 - \frac{1}{2} - \sum_1^{\infty} \frac{I_{[i\beta_v r]}}{j_v \beta_v^3} \right), \\ T = \sum_0^{\infty} E_v I_{[i\beta_v r]} + E \left(r^2 - \frac{1}{2} - \sum_1^{\infty} \frac{I_{[i\beta_v r]}}{j_v \beta_v^3} \right), \\ U = \sum_0^{\infty} C^n \cos[nz]. \end{cases}$$

Die D und E haben nur für $\kappa = \kappa_0$ eine Bedeutung; sie sollen daher ohne Index gelassen werden.

Führt man den durch die vorstehenden Ausdrücke gegebenen Wert von $H_{[\kappa]}$ und seinen Differentialquotienten in die Gleichung (14) ein und vergleicht die Koeffizienten der einzelnen Terme $\cos[nz] I_{[i\beta_v z]}$, so erhält man

$$(57) \quad \begin{cases} C_v^n \left(4\kappa^2 + n^2 + \frac{4}{r^2} \beta_v^2 \right) = 4E_v + \frac{4}{r^2 j_v} C^n, \\ \quad \text{für gerade } n \text{ mit Ausschluß der Null,} \\ C_v^n \left(4\kappa^2 + n^2 + \frac{4}{r^2} \beta_v^2 \right) = -4E_v - \frac{4}{\pi} D_v + \frac{4}{r^2 j_v} C^n, \\ \quad \text{für ungerade } n, \\ C_v^0 \left(4\kappa^2 + \frac{4}{r^2} \beta_v^2 \right) = 2E_v + \frac{4}{r^2 j_v} C^0, \text{ für } n = 0. \end{cases}$$

Es sei nun auf der Zylinderfläche also für $r = 1$ durchweg

$$\varrho' = 0, \quad z' = 0, \quad \vartheta + \zeta \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} = 0.$$

Wir drücken diese Bedingungen durch die beiden ersten Gleichungen (24) (für $G = 0$) und die Gleichung für ϑ in (18)

aus, führen die Werte der $H_{[n]}$ und ihrer Differentialquotienten nach (53), (54), (55) für $r = 1$ ein und setzen die Koeffizienten der $\cos[nz]$ gleich Null. Die Gleichung $z' = 0$ integrieren wir vorher. Nachdem C_v^n durch (57) eliminiert ist, führen wir, soweit es angeht, die Summation nach v mittels des Hilfssatzes aus

$$I_{[br]} = b I'_{[b]} \sum_0^{\infty} \frac{I_{[i\beta_v r]}}{j_v (b^2 + \beta_v^2)}.$$

Man erhält dann

$$(58) \quad \begin{cases} 0 = C_1^n + C_2^n - n^2 C_3^n + \begin{cases} 4E, & \text{für gerade } n, \\ -4E - \frac{4}{\pi} D, & \text{für ungerade } n, \\ 2E, & \text{für } n = 0, \end{cases} \\ 0 = C_1^n J_1^n + C_2^n J_2^n - 4 \frac{b_{3,1}^2}{r^2} C_3^n J_3^n + K_1^n + K_2^n + L_3^n, \\ \quad \text{ausgenommen } n = 0; \\ 0 = h_1 C_1^n \left(J_1^n + \frac{2}{r} \zeta \right) + h_2 C_2^n \left(J_2^n + \frac{2}{r} \zeta \right) + h_1 K_1^n + h_2 K_2^n. \end{cases}$$

Dabei ist gesetzt

$$(59) \quad 4b_n^2 = (n^2 + 4x^2)r^2,$$

$$(60) \quad J^n = \frac{I_{[bn]}}{b_n I'_{[bn]}} = \sum_0^{\infty} \frac{1}{b_n^2 + \beta_v^2};$$

$$(61) \quad \begin{cases} K^n = \sum_0^{\infty} \frac{r^2 j_v E_v}{b_n^2 + \beta_v^2}, & \text{für gerade } n \text{ außer } n = 0, \\ K^n = - \sum_0^{\infty} \frac{r^2 j_v \left(E_v + \frac{1}{\pi} D_v \right)}{b_n^2 + \beta_v^2}, & \text{für ungerade } n, \\ K^0 = \frac{1}{2} \sum_0^{\infty} \frac{r^2 j_v E_v}{r^2 x^2 + \beta_v^2}. \end{cases}$$

L^n entsteht aus K^n durch Zufügung des Faktors $4\beta_v^2$ unter dem Summenzeichen. Durch die Indizes 1, 2, 3 sind die Größen für die drei verschiedenen Werte von x^2 unterschieden.

An den Endflächen soll für $z = \pi$ durchweg

$$\varphi' = 0, \quad z' = 0, \quad \vartheta + \zeta \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0,$$

für $z = 0$ soll

$$\varrho' = 0, \quad \vartheta - \zeta \frac{\partial \vartheta}{\partial \pi} = 0$$

sein, dagegen

$$(62) \quad z' = \sum_0^{\infty} G_{\nu} I_{[i \beta_{\nu} r]}.$$

Insbesondere seien die G_{ν} dadurch bestimmt, daß z' für $0 < r < s$ gleich m/ε^2 , dagegen für größere Werte von r gleich Null ist.

Wir verfahren hier in ähnlicher Weise wie für die Zylinderfläche, nur integrieren wir die Gleichung $\varrho' = 0$ und benutzen zur Ausführung der Summation nach n den Hilfssatz

$$(63) \quad \cos [i a z] = \frac{a \sin [i a \pi]}{i \pi} \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{i^n \cos [n \pi]}{n^2 + a^2}.$$

Läßt man nun die Koeffizienten der einzelnen $I_{[i \beta_{\nu} r]}$ verschwinden, so erhält man aus den einzelnen Bedingungen, wenn man für die beiden Endflächen die Summe und die Differenz bildet,

$$(64) \quad \left\{ \begin{aligned} 0 &= R_{1,\nu} E_{1,\nu} + R_{2,\nu} E_{2,\nu} + a_{3,\nu}^2 R_{3,\nu} E_{3,\nu} + M_{1,\nu} + M_{2,\nu} + N_{3,\nu}, \\ 0 &= U_{1,\nu} \left(E_{1,\nu} + \frac{1}{\pi} D_{1,\nu} \right) + U_{2,\nu} \left(E_{2,\nu} + \frac{1}{\pi} D_{2,\nu} \right) \\ &\quad + a_{3,\nu}^2 U_{3,\nu} \left(E_{3,\nu} + \frac{1}{\pi} D_{3,\nu} \right) + M'_{1,\nu} + M'_{2,\nu} + N'_{3,\nu}, \\ \frac{1}{2} G_{\nu} &= D_{1,\nu} + \pi E_{1,\nu} + D_{2,\nu} + \pi E_{2,\nu} + \frac{4 \beta_{\nu}^2}{r^2} (D_{3,\nu} + \pi E_{3,\nu}) \\ &\quad - \frac{4}{r^2 j_{\nu}} (D + \pi E), \\ -\frac{1}{2\pi} G_{\nu} &= E_{1,\nu} + E_{2,\nu} + \frac{4 \beta_{\nu}^2}{r^2} E_{3,\nu} - \frac{4}{r^2 j_{\nu}} E, \\ 0 &= h_1 E_{1,\nu} \left(R_{1,\nu} + \frac{\pi \zeta}{2} \right) + h_2 E_{2,\nu} \left(R_{2,\nu} + \frac{\pi \zeta}{2} \right) \\ &\quad + h_1 M_{1,\nu} + h_2 M_{2,\nu}, \\ 0 &= h_1 \left(E_{1,\nu} + \frac{1}{\pi} D_{1,\nu} \right) \left(U_{1,\nu} + \frac{\pi \zeta}{2} \right) \\ &\quad + h_2 \left(E_{2,\nu} + \frac{1}{\pi} D_{2,\nu} \right) \left(U_{2,\nu} + \frac{\pi \zeta}{2} \right) + h_1 M'_{1,\nu} + h_2 M'_{2,\nu}. \end{aligned} \right.$$

Für $\nu=0$ fällt die erste der Gleichungen wegen der Integrationskonstante fort. Dabei ist gesetzt

$$(65) \quad a_\nu^2 = 4x^2 + \frac{4}{r^2} \beta_\nu^2,$$

$$(66) \quad \begin{cases} R_\nu = \frac{i\pi(1 + \cos[i a_\nu \pi])}{2 a_\nu \sin[i a_\nu \pi]} = \frac{i\pi}{2 a_\nu} \cotg\left[i a_\nu \frac{\pi}{2}\right], \\ U_\nu = \frac{i\pi(\cos[i a_\nu \pi] - 1)}{2 a_\nu \sin[i a_\nu \pi]} = -\frac{i\pi}{2 a_\nu} \operatorname{tg}\left[i a_\nu \frac{\pi}{2}\right], \end{cases}$$

$$(67) \quad \begin{cases} M_\nu = \frac{2}{r^2 j_\nu} \sum \frac{O^{2n}}{a_\nu^2 + 4n^2} = \frac{1}{2j_\nu} \sum \frac{O^{2n}}{b_{2n}^2 + \beta_\nu^2}, \\ M'_\nu = -\frac{2}{r^2 j_\nu} \sum \frac{O^{2n+1}}{a_\nu^2 + (2n+1)^2}, \\ N_\nu = -\frac{2}{r^2 j_\nu} \sum \frac{4n^3 O^{2n}}{a_\nu^2 + 4n^2}, \\ N'_\nu = \frac{2}{r^2 j_\nu} \sum \frac{(2n+1)^3 O^{2n+1}}{a_\nu^2 + (2n+1)^2}. \end{cases}$$

Als Wert von G_ν ergibt sich aus (62)

$$G_\nu = \frac{2}{j_\nu} \int_0^1 z' I_{[i\beta_\nu r]} r dr,$$

falls für z' dessen Wert für $z=0$ gesetzt wird. Nehmen wir an, daß z' zwischen $r=0$ und $r=\varepsilon$ den Wert $(1/\varepsilon^2)e^{i\alpha t}$, für größere r den Wert 0 hat, so erhält man

$$(68) \quad G_\nu = \frac{e^{i\alpha t}}{j_\nu} \frac{I'_{[i\beta_\nu \varepsilon]}}{i\beta_\nu \varepsilon}.$$

Ist ε sehr klein, ohne daß gleichzeitig ν sehr groß wird, so erhält man einfacher

$$G_\nu = \frac{e^{i\alpha t}}{j_\nu}.$$

Die Behandlung der neun Systeme von Gleichungen, die durch (58) und (64) gegeben sind, läßt sich zwar ohne Beschränkung noch etwas weiterführen; soll aber nur näherungsweise weiterhin durchgeführt werden.

8. *Zylinder von unendlicher Weite.* Die Formeln für den Kreiszylinder müssen in zwei Grenzfällen modifiziert werden, wenn entweder der Radius des Zylinders oder seine Länge unendlich wird. Für die Theorie des geschlossenen Resonators erscheinen beide Fälle zunächst von geringer Bedeutung, und

ihre Behandlung soll daher auch nicht durchgeführt werden; andererseits entspricht aber die Aufstellung der Grundformeln für diese Fälle dem Zwecke dieser Arbeit. Beide Fälle zeichnen sich dadurch aus, daß bei sehr kleiner Reibung nicht, wie im allgemeinen eine zweifache, sondern nur eine einfache Mannigfaltigkeit von Resonanztönen auftritt. Ferner könnte der erste Fall dadurch wichtig werden, daß er der Grenzfall für Zylinder von großem Radius ist, bei dem der von Kirchhoff vernachlässigte Einfluß der Endflächen rein zur Geltung kommt, während der zweite Fall unter Umständen für die Kundtsche Methode wichtig sein kann.

Wir behandeln zunächst den ersten Fall, bei dem die Schallbewegung zwischen zwei unendlichen parallelen Ebenen vor sich geht. Es tritt dann in (53) statt der Summe nach ν ein Integral auf; also wird

$$(69) \quad H_{[x]} = \sum_0^{\infty} C^n \cos [nz] I_{[iue]} u du,$$

wo die C^n Funktionen von u sind.

Ebenso sind die S und T statt durch (55) durch

$$(70) \quad \begin{cases} S = \int_0^{\infty} D u du I_{[iue]}, \\ T = \int_0^{\infty} E u du I_{[iue]} \end{cases}$$

zu definieren, wo D und E Funktionen von n bezeichnen.

Wegen der Differentialgleichung (14) gelten für die C^n die Beziehungen

$$(71) \quad C^n (4x^2 + n^2 + u^2) = \begin{cases} 4E, & n \text{ gerade,} \\ -4E - \frac{4}{\pi} D, & n \text{ ungerade,} \\ 2E, & n = 0. \end{cases}$$

Es möge nun für $z = \pi$ allgemein

$$\varrho' = 0, \quad z' = 0, \quad \vartheta + \zeta \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0$$

sein, dagegen für $z = 0$ sei

$$\varrho' = 0, \quad \vartheta - \zeta \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0$$

und

$$(72) \quad z' = \int_0^{\infty} G u du I_{[iue]}.$$

Dann werden die Bedingungen

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{aligned} 0 &= R_1 E_1 + R_2 E_2 + a^2 R_3 E_3, \\ 0 &= U_1 \left(E_1 + \frac{1}{\pi} D_1 \right) + U_2 \left(E_2 + \frac{1}{\pi} D_2 \right) + a^2 U_3 \left(E_3 + \frac{1}{\pi} D_3 \right), \\ \frac{1}{2} G &= D_1 + \pi E_1 + D_2 + \pi E_2 + 4 u^2 (D_3 + \pi E_3), \\ (73) \quad -\frac{1}{2\pi} G &= E_1 + E_2 + 4 u^2 E_3, \\ 0 &= h_1 E_1 \left(R_1 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) + h_2 E_2 \left(R_2 + \frac{\pi \zeta}{2} \right), \\ 0 &= h_1 \left(E_1 + \frac{1}{\pi} D_1 \right) \left(U_1 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) + h_2 \left(E_2 + \frac{1}{\pi} D_2 \right) \left(U_3 + \frac{\pi \zeta}{2} \right). \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Dabei ist gesetzt

$$(74) \quad a^2 = 4 x^2 + 4 u^2,$$

$$(75) \quad \left\{ \begin{aligned} R &= i \pi \frac{\cos [i a \pi] + 1}{2 a \sin [i a \pi]}, \\ U &= i \pi \frac{\cos [i a \pi] - 1}{2 a \sin [i a \pi]}. \end{aligned} \right.$$

Durch Auflösung der Gleichungen (73) erhält man

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{aligned} P(D_1 + \pi E_1) &= \frac{1}{2} G h_2 a^2 U_3 \left(U_2 + \frac{\pi \zeta}{2} \right), \\ P(D_2 + \pi E_2) &= -\frac{1}{2} G h_1 a^2 U_3 \left(U_1 + \frac{\pi \zeta}{2} \right), \\ (76) \quad P(D_3 + \pi E_3) &= \frac{1}{2} G \left\{ h_1 U_2 \left(U_1 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) - h_2 U_1 \left(U_2 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) \right\}, \\ P &= h_2 \left(U_2 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) (a^2 U_3 - 4 u^2 U_1) \\ &\quad - h_1 \left(U_1 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) (a^2 U_3 - 4 u^2 U_2). \end{aligned} \right. \\
 & \left\{ \begin{aligned} Q E_1 &= -\frac{1}{2\pi} G h_2 a^2 R_3 \left(R_2 + \frac{\pi \zeta}{2} \right), \\ Q E_2 &= \frac{1}{2\pi} G h_1 a^2 R_3 \left(R_1 + \frac{\pi \zeta}{2} \right), \\ (77) \quad Q E_3 &= \frac{1}{2\pi} G \left\{ h_2 R_1 \left(R_2 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) + h_1 R_2 \left(R_1 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) \right\}, \\ Q &= h_2 \left(R_2 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) (a^2 R_3 - 4 u^2 R_1) \\ &\quad - h_1 \left(R_1 + \frac{\pi \zeta}{2} \right) (a^2 R_3 - 4 u^2 R_2). \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Zur Bestimmung von G aus (72) dient der Satz¹⁾

$$G = 4 \int_0^{\infty} z' \rho \, d\rho \, I_{[u \epsilon]},$$

hat also z' für Werte von ρ , die kleiner als ϵ sind, den Wert $e^{i\alpha\epsilon}/\epsilon^2$ und verschwindet es für größere Werte, so wird

$$(78) \quad G = 2 e^{i\alpha\epsilon} \frac{I_{[u \epsilon]}}{i u \epsilon}.$$

9. *Kreiszyylinder von unbegrenzter Länge.* Ist andererseits der Radius des betrachteten Zylinders endlich, seine Länge aber unendlich, so verwandelt sich in (53) die Summe nach z in ein Integral und man erhält

$$(79) \quad H_{[x^2]} = \sum_0^{\infty} I_{[i \beta, r]} \int_0^{\infty} C_v \cos[uz] \, du,$$

und ebenso für die letzte Gleichung (55)

$$(80) \quad U = \int_0^{\infty} C \cos[uz] \, du,$$

falls C und die C_v Funktionen von u sind.

Die partielle Differentialgleichung (14) liefert die Beziehung

$$(81) \quad C_v \left(4x^2 + u^2 + \frac{4}{r^2} \beta_v^2 \right) = \frac{4}{r^2} C_v.$$

Mittels des Hilfssatzes (57) erhält man dann aus (79)

$$(82) \quad H_{[x^2]} = \int_0^{\infty} C \frac{I_{[b r]}}{b I_{[b]}} \cos[uz] \, du,$$

wo

$$(83) \quad 4b^2 = (u^2 + 4x^2)r^2$$

zu setzen ist.

Gelten die früher aufgestellten Bedingungen für die Zylinderoberfläche auch hier, so erhält man

$$0 = C_1 + C_2 - u^2 C_3,$$

$$c = C_1 J_1 + C_2 J_2 - 4 \frac{b^2}{r^2} J_3,$$

$$0 = h_1 C_1 \left(J_1 + \frac{2}{r} \zeta \right) + h_2 C_2 \left(J_2 + \frac{2}{r} \zeta \right).$$

1) Vgl. E. Heine, Kugelfunktionen 1. p. 443. Berlin 1878.

falls c eine von z und r unabhängige Größe und J die durch (60) definierte Funktion von b bezeichnet. Die Auflösung der Gleichungen ergibt

$$(84) \quad \begin{cases} VC_1 = c u^2 h_2 \left(J_2 + \frac{2}{r} \zeta \right), \\ VC_2 = -c u^2 h_1 \left(J_1 + \frac{2}{r} \zeta \right), \\ VC_3 = c h_2 \left(J_2 + \frac{2}{r} \zeta \right) - c h_1 \left(J_1 + \frac{2}{r} \zeta \right), \\ V = h_2 \left(J_2 + \frac{2}{r} \zeta \right) \left(u^2 J_1 - \frac{4 b_1^2}{r^2} J_3 \right) \\ \quad - h_1 \left(J_1 + \frac{2}{r} \zeta \right) \left(u^2 J_2 - \frac{4 b_2^2}{r^2} J_3 \right). \end{cases}$$

Die einzige noch unbekannte Größe c ist durch die Bedingung für $z=0$ zu bestimmen.

10. *Prinzipien für die Näherung.* Die weitere Behandlung der vorstehend teilweise gelösten Probleme soll unter Einführung von praktisch erlaubten Näherungen erfolgen. Dazu müssen wir uns zunächst eine Kenntnis von der Größe der vorkommenden Konstanten verschaffen.

Von den in den Gleichungen (16) und (17) vorkommenden Größen ist b die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ohne Rücksicht auf Reibung und Wärmeleitung, a/b eine zwischen $\sqrt{0,6}$ und 1 liegende Zahl, $2\pi b/\alpha$ die Wellenlänge, η_1 der Reibungsindex. Setzt man für b und η_1 die Werte, wie sie etwa der Luft bei 0° und Atmosphärendruck entsprechen, nämlich

$$\eta_1 = 0,15 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}, \quad b = 33\,000 \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

so findet man auch bei Wellenlängen von wenigen Zentimetern für die dimensionslose Größe $\eta_1 a/b^2$ so kleine Werte, daß sie gegen Eins vernachlässigt werden können. Dasselbe gilt für alle anderen Gase und auch für höhere Temperaturen, da das Anwachsen von η_1 mit der Temperatur größtenteils durch das gleichzeitige Wachsen von b^2 kompensiert wird. Stark verdünnte Gase, bei denen der Einfluß größer sein würde, werden bei Bestimmungen von Schallgeschwindigkeiten kaum in Frage kommen.

Der Wert von η_3 ist experimentell nicht bekannt. Nach der Theorie ist es gleich $\eta_1/3$; da überdies η_3 nur in Termen höherer Ordnung vorkommt, so bleibt es ohne Bedeutung. η_3 ist größer als η_1 , doch ist der Faktor nach den verschiedenen Theorien und den Versuchsergebnissen klein genug (nicht über 2,5), um auch $\alpha \eta_3/b^2$ vernachlässigen zu können.

Da in der vorliegenden Untersuchung die Phase nicht zu berücksichtigen ist, so können wir auch sehr kleine imaginäre Größen gegen endliche reelle vernachlässigen und umgekehrt, und erhalten dann aus (16), (17), (19) genähert

$$(85) \quad \begin{cases} 2x_1 = i \frac{\alpha}{b}, & 2x_2 = (1+i) \frac{b}{a} \sqrt{\frac{\alpha}{2\eta_3}}, & 2x_3 = (1+i) \sqrt{\frac{\alpha}{2\eta_1}}, \\ \frac{h_1}{h_2} = -i \frac{\alpha \eta_3}{b^2} \frac{b^2 - a^2}{b^2} = \frac{x_1^2}{x_2^2} \cdot \frac{b^2 - a^2}{b^2}. \end{cases}$$

Eine besondere Betrachtung erfordert noch der Wert von ζ , welches den Temperatursprung zwischen dem Gase und der Gefäßwand kennzeichnet. Als untere Grenze kann man für Luft etwa $\zeta = 0,00002$ cm annehmen; für Wasserstoff etwas mehr¹⁾; Werte von dieser Ordnung würden ohne praktische Bedeutung sein. Eine Absorption der von der Wand ausgehenden Strahlung durch das Gas könnte diesen Wert vergrößern, auch eine schlechte Wärmeleitungsfähigkeit der Gefäßwände müßte einen ähnlichen Einfluß haben wie eine Vergrößerung von ζ . Eine allerdings viel zu große obere Grenze läßt sich aus den Bestimmungen der sogenannten äußeren Wärmeleitungsfähigkeit ableiten; für Luft bei gewöhnlichem Drucke ist dieser Wert meist über 100000mal größer als die untere Grenze gefunden worden.

Da also ζ der Ordnung nach unbekannt ist und seine Berücksichtigung nur die Wirkung haben kann, den Einfluß der Wärmeleitung des Gases zu verringern, so wollen wir für die folgenden Betrachtungen $\zeta=0$ annehmen. Die Beibehaltung von ζ führt aber auf keine besondere Schwierigkeit.

Wenden wir uns nun zu der speziellen Aufgabe, zu untersuchen, bei welcher Frequenz eine Erregung von gegebener Größe ein Maximum in der Stärke der Schallbewegung hervor-

1) Vgl. M. v. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. p. 101. 1898; E. Gehreke, Ann. d. Phys. 2. p. 102. 1900.

ruft, so ergibt sich eine sehr große Vereinfachung, wenn man den Einfluß der Reibung und Wärmeleitung nur in erster Näherung berücksichtigt. Vernachlässigt man Reibung und Wärmeleitung ganz, so gibt es, wie bekannt ist, bestimmte Werte der Frequenz, für welche die Bewegung unendlich wird. Bei Berücksichtigung von Reibung und Wärmeleitung ist dies unmöglich; in der Darstellung, deren wir uns bedienen, kann der reelle und imaginäre Teil des Nenners der Konstanten, durch welche die Bewegung ausgedrückt wird, nicht gleichzeitig verschwinden. Aber der eine, wie wir annehmen wollen, der reelle Teil, wird sich nur durch die kleinen Reibungsglieder von dem Ausdrucke unterscheiden, dessen Verschwinden in dem einfacheren Problem die Konstanten unendlich macht, der andere imaginäre Teil wird nur solche Reibungsglieder enthalten. Sollen nun die Konstanten möglichst groß werden, und vernachlässigen wir Größen von der Ordnung des Quadrates des imaginären Teiles, so genügt es, den reellen Teil gleich Null zu setzen.

Bei dieser Näherung kommt es dann gar nicht mehr auf den Zähler an, also auch nicht auf die Art der Erregung; ebenso genügt es, wenn sich der Nenner in einzelne Faktoren zerlegen läßt, die einzelnen Faktoren gesondert zu betrachten. Nur ist natürlich darauf zu achten, daß man nur wahre Faktoren untersucht, die sich nicht gegen Faktoren des Zählers fortheben, und daß der Faktor nötigenfalls durch Multiplikation mit einer komplexen Konstante eine solche Form erhält, daß er der Grundbedingung genügt.

Mit derselben Näherung läßt sich auch aus der Betrachtung eines Faktors des Nenners die Form des entsprechenden Maximums herleiten. Sei α_0 der Wert von α , für welchen der reelle Teil eines Nennerfaktors verschwindet, $\alpha_0 \pm \alpha_1$ der wenig verschiedene Wert, für welchen der reelle Teil gleich dem imaginären wird, so läßt sich der variable Faktor des Nenners genähert durch $\alpha_0 - \alpha + i\alpha_1$ darstellen. Da die Konstanten, deren Nenner wir untersuchen, Geschwindigkeiten darstellen, so ist die Schallintensität in der Nähe des Maximums proportional mit

$$\frac{1}{(\alpha_0 - \alpha)^2 + \alpha_1^2},$$

also für $\alpha = \alpha_0 \pm \alpha_1$ auf die Hälfte des Maximalwertes für $\alpha = \alpha_0$ herabgesunken. Wir wollen $2\alpha_1$ die Breite des Maximums nennen.

Bei derjenigen Versuchsmethode, die hier vorzugsweise im Auge behalten wird, bei der Methode, die die Tonhöhe aufsucht, für welche die Tonstärke ein Maximum wird, hängt die Schärfe der Einstellung wesentlich von der Breite des Maximums ab. Aber diese Größe kann noch eine andere sehr wichtige Rolle spielen, da man aus ihr die Verschiebung des Maximums durch Reibung und Wärmeleitung ableiten kann. In der Tat ist die halbe Breite des Maximums, also α_1 , gleich dieser Verschiebung, mit anderen Worten: für eine Tonhöhe, bei welcher in einem reibungslosen nichtleitenden Gase bestehende Schwingungen erhalten bleiben würden, finden tatsächlich Schwingungen statt, deren Amplitude das $\sqrt{\frac{1}{2}}$ fache der größten, bei gleichartiger Erregung von wenig abweichender Frequenz möglichen Amplitude beträgt.

Gelingt es also, Intensitätsmessungen in der Nähe des Maximums auszuführen, so kann man die durch Reibung und Wärmeleitung bedingte Korrektur ohne jede Kenntnis der betreffenden Koeffizienten und auch für Körperformen, deren besondere Theorie ganz unbekannt bleibt, durchführen.

Der hier aufgestellte Satz ist gültig, weil und insofern als die Determinanten, welche als Nenner der Konstanten auftreten, lineare Funktionen von x_3 und von x_1/x_2 sind. Der von diesen Größen freie Teil gibt das Maximum bei verschwindender Reibung und Wärmeleitung, da nun diese Größen, wie aus (85) ersichtlich ist, einen ebenso großen reellen wie imaginären Teil besitzen, so ist die oben mit α_0 bezeichnete Größe um α_1 von dem Maximum der einfachen Theorie verschieden, und dies ist eben der Inhalt des Satzes.

11. *Schlussformeln für die Kugel.* Das vorstehend entwickelte Prinzip wenden wir jetzt auf die verschiedenen behandelten Probleme an.

Für die vom Mittelpunkt aus erregte Kugel haben wir das durch Gleichung (37) gegebene D zu betrachten. Wir setzen

$$(86) \quad x = \frac{\alpha}{b} R, \quad \eta = \frac{b^2 - a^2}{a b} \sqrt{\frac{\alpha \eta_2}{2 b^2}}.$$

Vernachlässigt man nun die in ζ multiplizierten Glieder und Glieder von der Ordnung $\alpha \eta_3/b^2$, berücksichtigt Gleichung (33) und (82) und sieht von einem Faktor ab, so erhält man für D den Ausdruck

$$x \cos x - (1 + (1 - i)\eta x) \sin x.$$

Das Maximum tritt also ein für

$$x \cos x = (1 + \eta x) \sin x,$$

dagegen ist für

$$x \cos x = \sin x$$

die Schallstärke auf die Hälfte des Maximalwertes zurückgegangen.

Sei nun x_0 eine Lösung dieser letzten Gleichung¹⁾, welche bei Vernachlässigung der Wärmeleitung für das unendlich große Maximum selbst gilt, so ist nach der früher angegebenen Bezeichnung

$$\alpha_0 + \alpha_1 = \frac{b}{R} x_0.$$

Andererseits läßt sich die Gleichung für das Maximum selbst, da höhere Potenzen von η zu vernachlässigen sind, in die Form schreiben

$$(x + \eta) \cos [x + \eta] = \sin [x + \eta]$$

und man erhält also $x + \eta = x_0$ oder schließlich

$$(87) \quad \begin{cases} \alpha_0 = \frac{b}{R} (x_0 - \eta), \\ \alpha_1 = \frac{b}{R} \eta. \end{cases}$$

Hieraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Bei der zentral erregten Kugel spielt die Reibung überhaupt keine Rolle. Der relative Einfluß der Wärmeleitung auf die Tonhöhe ist gleich η/x_0 , oder, da η mit $\sqrt{\alpha_0}$ proportional ist, umgekehrt proportional mit $\sqrt{x_0 R}$. Die x_0 sind Zahlen, welche annähernd den ungeraden Zahlen (mit Ausschluß der Eins) proportional sind. Um den Einfluß der Wärmeleitung möglichst zu verkleinern, ist es daher vorteilhaft, einerseits den Kugelradius möglichst groß zu machen, andererseits einen

1) Die von Lord Rayleigh (Theory of Sound 1. p. 279) gegebenen Werte von x_0/π enthalten kleine Fehler; die richtigen Werte sind 1,4303; 2,4590; 3,4709; 4,4774; 5,4815; 6,4844; 7,4865 usw.

möglichst hohen Oberton zu wählen; bei gleicher Tonhöhe würde der Einfluß dem Kugelradius umgekehrt proportional sein. Genau denselben Gesetzen folgt auch die Breite des Maximums; eine große Schärfe der Einstellung ist daher mit einer kleinen Korrektur wegen Wärmeleitung verbunden.

In dem allgemeineren Falle der Schallschwingungen in einer Kugel ist die Determinante der Gleichungen (48) zu untersuchen, also die Größe

$$\begin{aligned} & h_1 F_1^n \{ 2 \alpha_3 n F_2^n F_3^{n+1} + 2 \alpha_2 (n+1) F_2^{n+1} F_3^n \\ & \quad + 4 \alpha_2 \alpha_3 R F_2^{n+1} F_3^{n+1} \} \\ & - h_2 F_2^n \{ 2 \alpha_3 n F_1^n F_3^{n+1} + 2 \alpha_1 (n+1) F_1^{n+1} F_3^n \\ & \quad + 4 \alpha_1 \alpha_3 R F_1^{n+1} F_3^{n+1} \}, \end{aligned}$$

oder auch bei Einführung von erlaubten Vernachlässigungen und Fortlassung eines Faktors

$$n F_1^n \left\{ 1 - \frac{h_1}{h_2} \frac{2 \alpha_2 R}{n} \frac{F_2^{n+1}}{F_3^n} \right\} + 2 \alpha_1 R F_1^{n+1} \left\{ 1 + \frac{n+1}{2 \alpha_2 R} \frac{F_2^n}{F_3^{n+1}} \right\}.$$

Wir können von dem Falle absehen, daß $n = 0$ ist, da dies dem bereits behandelten Falle entspricht. Andererseits möge auch der Fall ausgeschlossen werden, daß n sehr groß ist, ohne daß gleichzeitig R sehr groß ist, da man sonst zu sehr hohen Tönen kommen würde. Dann sind die zweiten Terme in den Parenthesen kleine Größen, und es genügt, sie genähert zu berechnen.

Ist, wie wir annehmen wollen, der reelle Teil von $\alpha_2 R$ und $\alpha_3 R$ genügend groß und positiv, so kann man

$$F_2^{n+1} = F_2^n \quad \text{und} \quad F_3^{n+1} = F_3^n$$

setzen. Wir benutzen ferner die Bezeichnungen (86) und setzen mit Rücksicht auf Gleichung (19)

$$(88) \quad \frac{1}{2 \alpha_2 R} = (1-i) \xi x, \quad \xi = \sqrt{\frac{\eta_1 a}{2 b^2}}.$$

Dann läßt sich der zu untersuchende Ausdruck schreiben

$$n F_1^n \left\{ 1 - \frac{1-i}{n} x \eta \right\} + 2 i x F_1^{n+1} \{ 1 + (1-i)(n+1) \xi x \}.$$

In genügender Näherung sind die Faktoren der Parenthesen beide reell oder beide imaginär. Schreibt man daher jetzt

$F_{\left[\frac{ix}{2}\right]}^n$ an Stelle von F_1^n , wo die Funktion durch die Gleichungen (42) und (43) definiert wird, so ist die Bedingung für das Maximum gegeben durch

$$0 = (n - \eta x) F_{\left[\frac{ix}{2}\right]}^n + 2ix F_{\left[\frac{ix}{2}\right]}^{n+1} (1 + (n+1)\xi x).$$

Die Werte von x , welche diese Gleichung erfüllen, wenn ξ und η verschwinden, mögen wieder mit x_0 bezeichnet werden¹⁾; dann findet man durch Benutzung von (44) ganz analog wie für $n=0$ an Stelle der speziellen Gleichung (87)

$$(89) \quad \begin{cases} \alpha_0 = \frac{b}{R} \left(x_0 - \frac{\eta + n(n+1)\xi}{1 - \frac{n(n+1)}{2x_0^2}} \right), \\ \alpha_1 = \frac{b}{R} \frac{\eta + n(n+1)\xi}{1 - \frac{n(n+1)}{2x_0^2}}. \end{cases}$$

Auch hier ist also die Korrektur für Reibung und Wärmeleitung gleich der halben Breite des Maximums. Zu erwähnen ist noch, daß der Nenner in den Gleichungen (89) stets positiv bleibt, die Korrektur also stets dasselbe Zeichen hat.

Für die verschiedenen Obertöne kann nach den Gleichungen (89) die Korrektur wegen Reibung und Wärmeleitung und die damit verbundene Schärfe der Einstellung sehr verschieden sein, ohne daß eine einfache Abhängigkeit von Tonhöhe und Kugelradius besteht. Beispielsweise sind die tiefsten Töne für $n=0$ und $n=3$ bis auf $\frac{1}{2}$ v. H. gleich hoch, während $n=1$ und $n=2$ noch tiefere Töne ergeben. Das Korrektionsglied ist aber für $n=0$ gleich η , für $n=3$ gleich $1,42(\eta + 12\xi)$, also, da für Luft ξ mindestens so groß sein dürfte als η , etwa 20 mal größer. Auf die beiden tiefsten Resonanztöne der Kugel müssen also zwei ganz nahe beieinander liegende folgen, von denen aber der dritte sehr scharf und sehr nahe an der berechneten Stelle, der vierte ziemlich verwaschen und dem dritten nahegerückt oder mit seinem Maximum selbst über ihn hinausgerückt sein wird.

12. *Weitere Behandlung des Zylinders.* Wir gehen jetzt zu dem Zylinder mit endlichem Radius über und entwickeln

1) Einige der Werte von $2\pi/x_0$ finden sich unter der Bezeichnung λ bei Lord Rayleigh, *Theory of Sound* 2. p. 234, Übersetzung p. 306.

die früher abgeleiteten Formeln weiter unter Berücksichtigung der erlaubten Vernachlässigungen und unter der Annahme, daß $\zeta = 0$ sei.

Aus den Gleichungen (58) folgt unter Fortlassung des Index n , mit Ausnahme von $n = 0$

$$(90) \left\{ \begin{aligned} VC_1 &= -n^2 h_2 J_2 (K_1 + L_3) - \frac{4}{r^2} \frac{\beta^2}{j_v} J_3 (h_1 K_1 + h_2 K_2 - 4 h_2 J_2 E), \\ VC_2 &= n^2 J_1 (h_1 L_3 - h_2 K_2) + \frac{4}{r^2} \frac{\beta^2}{j_v} J_3 (h_1 K_1 + h_2 K_2 - 4 h_1 J_1 E), \\ VC_3 &= -h_2 (J_1 K_2 + J_2 K_1 - 4 J_1 J_2 E) + L_3 (h_1 J_1 - h_2 J_2), \\ V &= n^2 h_2 J_1 J_2 - \frac{4}{r^2} \frac{\beta^2}{j_v} J_3 (h_2 J_2 - h_1 J_1). \end{aligned} \right.$$

Für ungerade n ist E durch $-(E + (1/\pi)D)$ zu ersetzen.

Ebenso folgt unter Fortlassung des Index ν aus (64)

$$(91) \left\{ \begin{aligned} P(D_1 + \pi E_1) &= \frac{1}{2} G h_2 U_2 a_3^2 U_3 + \frac{4}{r^2 j_v} h_2 U_2 a_3^2 U_3 (D + \pi E) \\ &\quad + h_2 U_2 \frac{4\pi\beta^2}{r^2} (M_1' + N_3') + \pi a_3^2 U_3 (h_1 M_1' + h_2 M_2'), \\ P(D_2 + \pi E_2) &= -\frac{1}{2} G h_1 U_1 a_3^2 U_3 - \frac{4}{r^2 j_v} h_1 U_1 a_3^2 U_3 (D + \pi E) \\ &\quad + \frac{4\pi\beta^2}{r^2} U_1 (h_2 M_2' - h_1 N_3') - \pi a_3^2 U_3 (h_1 M_1' + h_2 M_2'), \\ P(D_3 + \pi E_3) &= -\frac{1}{2} G h_2 U_1 U_2 - \frac{4}{r^2 j_v} h_2 U_1 U_2 (D + \pi E) \\ &\quad - \pi h_2 (U_2 M_1' + U_1 M_2') + \pi N_3' (h_1 U_1 - h_2 U_2), \\ P &= h_2 U_2 \left(a_3^2 U_3 - \frac{4\beta^2}{r^2} U_1 \right) - h_1 U_1 a_3^2 U_3. \end{aligned} \right.$$

$$(92) \left\{ \begin{aligned} Q E_1 &= -\frac{1}{2\pi} G h_2 R_2 a_3^2 R_3 + \frac{4}{r^2 j_v} h_2 R_2 a_3^2 R_3 E \\ &\quad + h_2 R_2 \frac{4\beta^2}{r^2} (M_1 + N_3) + a_3^2 R_3 (h_1 M_1 + h_2 M_2), \\ Q E_2 &= \frac{1}{2\pi} G h_1 R_1 a_3^2 R_3 - \frac{4}{r^2 j_v} h_1 R_1 a_3^2 R_3 E \\ &\quad + \frac{4\beta^2}{r^2} R_1 (h_2 M_2 - h_1 N_3) - a_3^2 R_3 (h_1 M_1 + h_2 M_2), \\ Q E_3 &= \frac{1}{2\pi} G h_2 R_1 R_2 - \frac{4}{r^2 j_v} h_2 R_1 R_2 E \\ &\quad - h_2 (R_2 M_1 + R_1 M_2) + N_3 (h_1 R_1 - h_2 R_2), \\ Q &= h_2 R_2 \left(a_3^2 R_3 - \frac{4\beta^2}{r^2} R_1 \right) - h_1 R_1 a_3^2 R_3. \end{aligned} \right.$$

Die Eigentümlichkeit dieses Problems im Gegensatz zu den bisher behandelten besteht darin, daß beim Fortfall der Reibungsglieder die Bedingungen an der Oberfläche durch die praktisch wichtigste Schwingungsform nicht mehr erfüllt werden können, daß vielmehr auch verschwindende Werte dieser Glieder die Bewegung an der Oberfläche in endlicher Weise beeinflussen.

Wir wollen nicht versuchen, die weitere Behandlung allgemeiner durchzuführen, sondern machen von vornherein eine bestimmte den üblichen Versuchsbedingungen entsprechende Annahme über das Verhältnis zwischen dem Radius der Röhre und der Wellenlänge des betrachteten Resonanztones.

Im Grenzfalle bei verschwindender Reibung und Wärmeleitung ergeben sich die Resonanztöne, welche in dem Zylinder auftreten können, aus der Bedingung, daß $\sin[i a_1, \pi]$ verschwindet; also für $i a_1, = m$, falls m eine ganze Zahl bezeichnet. Setzt man nun noch die halbe Wellenlänge ($= \pi b/a$) vorübergehend gleich λ und die meist mit π bezeichnete Röhrenlänge gleich 1, so geht die Gleichung (65) über in

$$(93) \quad \frac{1}{\lambda^2} = \frac{m^2}{1^2} + \frac{4\beta_v^2}{\pi^2 r^2}.$$

Hierdurch werden die möglichen Resonanztöne in einem Zylinder durch die einfache Theorie bestimmt.¹⁾

Wir wollen nun die beschränkende aber der Praxis entsprechende Annahme machen, daß r merklich kleiner als $(2\beta_1/\pi)\lambda = 1,22\lambda$ sei. Dann kann die Gleichung nur für $v=0$ erfüllt werden und ergibt einfach $1=m\lambda$. Dieselbe Beziehung wird nun genähert auch bei vorhandener Reibung und Wärmeleitung gelten, hier sei

$$(94) \quad 2x_1 = i(m - \varepsilon),$$

wo höhere Potenzen von ε zu vernachlässigen sind.

Die Annahme über die Größe des Radius im Verhältnis zur Wellenlänge gewährt den großen Vorteil, daß die Größen

$$4(b_n^2 + \beta^2) = r^2(a^2 + n^2),$$

welche als Nenner in den Gleichungen (61) und (67) auftreten, jetzt nur für $x^2 = x_1^2$, $n = m$, $v = 0$ einen sehr kleinen Wert,

1) Lord Rayleigh, Theory of Sound 2. p. 269.

nämlich den Wert $2\pi m r^2$ annehmen können. Es ist daher erlaubt, in einem Teil dieser Gleichungen die Summen auf ein einziges Glied zu beschränken.

Wir machen nun sogleich noch von einem anderen Vorteil Gebrauch, indem wir bemerken, daß je nachdem m gerade oder ungerade ist, die Konstanten und ihre Bestimmungsgleichungen in zwei verschiedene Gruppen zerfallen. Wir nehmen zunächst an, daß m gerade sei, dann sind die D , nicht zu berücksichtigen und auch n ist durchweg als gerade anzusehen. Es bleiben also nur sechs unendliche Reihen von Konstanten mit ebensoviel Bedingungsgleichungen zu behandeln übrig.

Für gerade m wird nun nach (61) und (67)

$$(95) \quad K_1^m = \frac{1}{\varepsilon m} E_{1,0},$$

$$(96) \quad M_{1,0} = \frac{1}{\varepsilon m r^2} C_1^m,$$

und ferner, wie aus (60) und (66) folgt,

$$(97) \quad J_1^m = \frac{1}{b_{1,m}^2} = \frac{2}{\varepsilon m r^2},$$

$$(98) \quad R_{1,0} = \frac{1}{m \varepsilon}.$$

Der Radius des Zylinders r durfte nicht größer als die halbe Wellenlänge sein, wir nehmen aber andererseits an, daß er noch so groß ist, daß $\alpha_2 r$ und $\alpha_3 r$ von derselben Ordnung mit $1/\varepsilon$ sind. Dann haben die b_2 und b_3 einen großen, wie wir annehmen, positiven, reellen Teil. Aus der Definition der J durch (60) folgt dann, daß

$$(99) \quad J_2^n = \frac{1}{b_{2,n}}, \quad J_3^n = \frac{1}{b_{3,n}},$$

also klein von der Ordnung ε werden. Der Nenner V in (90) vereinfacht sich dann für nicht sehr große Werte von n zu

$$(100) \quad V = -4 \frac{\hbar^2}{r^2} \frac{b_2}{b_3}, \text{ ausgenommen } n = m.$$

Die Größen $\alpha_{2,n}$ und $\alpha_{3,n}$ haben nach den schon gemachten Annahmen einen großen, wie vorausgesetzt werden soll, positiven, reellen Teil. Dann folgt aus den Definitionsgleichungen (66)

$$(101) \quad R_2 = \frac{\pi}{2\alpha_2}, \quad R_3 = \frac{\pi}{2\alpha_3}$$

und der Nenner Q in den Gleichungen (92) wird einfacher

$$(102) \quad Q = h_2 R_2 a_3^2 R_3 = \frac{\pi^2}{4} h_2 \frac{a_3}{a_2}, \text{ ausgenommen } \nu = 0,$$

Die Gleichungen (90), (91) und (92) gelten nicht für $n=0$ und $\nu=0$. Für diese Werte erhält man aus den modifizierten Bedingungsgleichungen (58) und (64)

$$(103) \quad C_1^0 + 2E = -C_2^0 = b_{2,0} \left(K_2^0 + \frac{h_1}{h_2} K_1^0 \right)$$

und

$$(104) \quad \begin{cases} (h_2 R_{2,0} - h_1 R_{1,0}) E_{1,0} \\ \quad = -\frac{G_0}{2\pi} h_2 R_{2,0} + \frac{4}{r^2} h_2 R_{2,0} E + h_1 M_{1,0} + h_2 M_{2,0} \\ (h_2 R_{2,0} - h_1 R_{1,0}) E_{2,0} \\ \quad = \frac{G_0}{2\pi} h_1 R_{1,0} - \frac{4}{r^2} h_1 R_{1,0} E - h_1 M_{1,0} - h_2 M_{2,0}. \end{cases}$$

Nach diesen Vorbereitungen können die sechs Gleichungssysteme auf drei solche reduziert werden. Man geht beispielsweise von der Gleichung (61) aus und führt darin für die E ihre Werte aus (92) oder (104) ein, ersetzt dann mittels (67) die M und N durch die C und diese wieder mittels (90) oder (103) durch die K . Ebenso kann man von anderen Größen ausgehen und die Substitutionen in der angegebenen Folge ausführen.

Wir führen die Substitutionen zunächst nur teilweise aus und finden

$$(105) \quad \begin{cases} K_1^n = \frac{r^2}{b_{1,n}^2} E_{1,0} + 4E \left(J_1^n - \frac{1}{b_{1,n}^2} \right) + \frac{8}{\pi} \sum_1^\infty \frac{j_\nu \beta_\nu^2 (M_{1,\nu} + N_{2,\nu})}{a_{2,\nu} (b_{1,n}^2 + \beta_\nu^2)} \\ \quad + \frac{2r^2}{\pi} \sum_1^\infty \frac{j_\nu a_{2,\nu} (h_1 M_{1,\nu} + h_2 M_{2,\nu})}{h_2 (b_{1,n}^2 + \beta_\nu^2)} + O_1^n, \\ K_2^n = \frac{r^2}{b_{2,n}^2} E_{2,0} - \frac{8h_1}{\pi h_2} E \sum_1^\infty \frac{a_{2,\nu} R_{1,\nu}}{b_{2,n}^2 + \beta_\nu^2} \\ \quad + \frac{16}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{j_\nu \beta_\nu^2 R_{1,\nu} a_{2,\nu} (h_2 M_{2,\nu} - h_1 N_{2,\nu})}{h_2 a_{2,\nu} (b_{2,n}^2 + \beta_\nu^2)} \\ \quad - \frac{2r^2}{\pi} \sum_1^\infty \frac{j_\nu a_{2,\nu} (h_1 M_{1,\nu} + h_2 M_{2,\nu})}{h_1 (b_{2,n}^2 + \beta_\nu^2)} + O_2^n, \end{cases}$$

$$(105) \quad \left\{ \begin{aligned} L_3^n &= -\frac{32}{\pi} E \sum_1^{\infty} \frac{R_{1,v} \beta_v^2}{a_{3,v} (b_{3,n}^2 + \beta_v^2)} \\ &\quad - \frac{8 r^2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{j_v \beta_v^2 (M_{1,v} + N_{3,v})}{a_{3,v} (b_{3,n}^2 + \beta_v^2)} \\ &\quad - \frac{16 r^2}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{j_v \beta_v^2 R_{1,v} a_{2,v} (h_2 M_{2,v} - h_1 N_{3,v})}{a_{3,v} (b_{3,n}^2 + \beta_v^2)} + O_3^n. \end{aligned} \right.$$

Für $n = 0$ ist die rechte Seite zu halbieren.

$$(106) \quad \left\{ \begin{aligned} 2j_v M_{1,v} &= \frac{O_1^o}{b_{1,0}^2 + \beta_v^2} + \frac{O_1^m}{b_{1,m}^2 + \beta_v^2} + \frac{r^2}{4} \sum \frac{p^2 (K_1^p + L_3^p)}{b_{3,p} (b_{1,p}^2 + \beta_v^2)} \\ &\quad + \frac{r^2}{4} \sum \frac{b_{2,p} (h_2 K_2^p + h_1 K_1^p)}{h_2 b_{3,p} (b_{1,p}^2 + \beta_v^2)}, \\ 2j_v M_{2,v} &= \frac{O_2^o}{b_{2,0}^2 + \beta_v^2} + \frac{O_2^m}{b_{2,m}^2 + \beta_v^2} + \frac{r^2}{4} \sum \frac{p^2 J_1^p b_{2,p} (h_2 K_2^p - h_1 L_1^p)}{h_2 b_{3,p} (b_{2,p}^2 + \beta_v^2)} \\ &\quad - \sum \frac{b_{2,p} (h_1 K_1^p + h_2 K_2^p)}{h_2 (b_{2,p}^2 + \beta_v^2)}, \\ 2j_v N_{3,v} &= -\frac{m^2 O_3^m}{b_{3,m}^2 + \beta_v^2} - \frac{r^2}{4} \sum \frac{p^2 (K_1^p + L_3^p)}{b_{3,p} (b_{3,p}^2 + \beta_v^2)} \\ &\quad - \frac{r^2}{4} \sum \frac{p^2 J_1^p b_2^p (h_2 K_2^p - h_1 L_1^p)}{b_{3,p} (b_{3,p}^2 + \beta_v^2)}. \end{aligned} \right.$$

Dabei sind in den Summen nach p die Glieder $p = 0$ und $p = m$ fortgelassen; ferner ist gesetzt

$$(107) \quad \left\{ \begin{aligned} O_1^n &= -\frac{r^2}{2\pi} \sum_1^{\infty} \frac{j_v G_v}{b_{1,n}^2 + \beta_v^2}, \\ O_2^n &= \frac{r^2}{\pi^2} \frac{h_1}{h_2} \sum_1^{\infty} \frac{R_{1,v} a_{2,v} j_v G_v}{b_{2,n}^2 + \beta_v^2}, \\ O_3^n &= \frac{4 r^2}{\pi^2} \sum \frac{R_{1,v} j_v \beta_v^2 G_v}{a_{3,v} (b_{3,n}^2 + \beta_v^2)}. \end{aligned} \right.$$

Die weitere Ausführung der Substitution ist für die unmittelbar vorliegende Aufgabe unnötig. Bemerkte sei nur, daß die Summen nach v oder p , die sich dabei ergeben, ermittelt werden können, und zwar dadurch, daß man die Summen durch Integrale ersetzt, wenn nur die Indizes 2 und 3 auf-

treten, da dann die einzelnen Terme klein gegen die Summen sind, daß man aber, wenn auch der Index 1 auftritt, nur in bezug auf die mit diesem Index behafteten Größen summieren kann und für den anderen Faktor einen Mittelwert setzt.

Wir benutzen die Gleichungen (105) und (106) hier nur, um die Größenordnung der einzelnen Konstanten zu erkennen. Nimmt man die C und E zunächst sämtlich als endlich an, so findet man, daß die K_s^n und $M_{s,v}$ von der Ordnung ε^2 , die L_s^n und $N_{s,v}$ endlich sein müssen. Die K_1^n und $M_{1,v}$ sind im allgemeinen endlich bis auf K_1^m und $M_{1,0}$, die, wie schon früher angegeben, von der Ordnung $1/\varepsilon$ sind. Von den C und E bleiben jetzt bloß die C^m und E_0 sowie C_1^0 und E endlich, während die anderen Konstanten dieser Art von der Ordnung ε sind.

Zur Feststellung des Maximums genügt es, die Glieder höchster Ordnung zu betrachten. Wir lassen von hier an die Indizes $n = m$ und $v = 0$, die allein in Frage kommen, fort.

Die beiden Gleichungen (64), aus denen die Gleichungen (104) abgeleitet waren, lassen sich nun schreiben

$$(108) \quad \frac{4}{r^2} E - E_1 - E_2 = \frac{1}{2\pi} G,$$

$$(109) \quad h_1 R_1 E_1 + h_2 R_2 E_2 + h_1 M_1 = 0.$$

In der zweiten dieser Gleichungen drücken wir M_1 mittels (96) durch C_1 , dieses mittels (90) durch K_1 und E und endlich K_1 mittels (95) durch E_1 aus. Man erhält

$$M_1 + R_1 E_1 = \frac{4 b_s h_1 J_s}{\varepsilon m r^2 V} \left(\frac{4}{r^2} E - E_1 \right).$$

Führt man diesen Wert in (109) ein, so kann man aus (108) und (109) die Größen $(4/r^2)E - E_1$ und E_2 bestimmen. Man erhält insbesondere

$$(110) \quad \left(\frac{4}{r^2} E - E_1 \right) \left(1 + \frac{4 h_1 b_s J_s}{\varepsilon m r^2 R_2 V} \right) = \frac{1}{2\pi} G.$$

Dieser Wert ist unter der Annahme abgeleitet, daß m gerade ist. Ist m ungerade, so fallen in den allgemeinen Formeln die Ausnahmefälle für $n=0$ fort. Im übrigen treten P , U , $-(E + (1/\pi)D)$, $-M'$, $-N'$ an Stelle von Q , R , E , M , N . Es ist daher leicht, auch für diesen Fall die Formeln hinzuschreiben.

13. *Schlußformel für den endlichen Zylinder.* Um die Lage des Maximums für den Zylinder zu finden, muß der reelle Teil des Koeffizienten der Konstanten $(4/r^2)E - E_1$ in Gleichung (110) gleich Null gesetzt werden. Führt man für J_2 und R_2 ihre Werte ein, so erhält dieser Koeffizient die Form

$$1 + \frac{16 h_1 x_2 b_3}{\pi \varepsilon m r^2 b_2 V}.$$

Nun ist nach (90), (97), (99)

$$\frac{1}{h_2} \varepsilon m r^2 b_2 V = 2 m^2 - 4 \varepsilon m b_3 + 8 \frac{h_1}{h_2} \frac{b_2 b_3}{r^2}.$$

Um weiter zu gehen, müssen b_2 und b_3 in ihren reellen und imaginären Teil zerlegt werden. Es ist

$$b_2 = \frac{r}{2} \left\{ \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{m^2 + 2 \frac{\alpha}{\eta_1}} + m^2 \right\}} + i \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{m^2 + 2 \frac{\alpha}{\eta_1}} - m^2 \right\}} \right\},$$

während für b_3 an Stelle von η_1 der Ausdruck $\eta_3 (a^2/b^2)$ zu setzen ist. Für die Anwendung wird aber die Annahme genügen und entspricht den bisherigen Vernachlässigungen, daß $m^2 \eta_1 / 2 \alpha$ zu vernachlässigen sei; dann ist $b_2 = r x_2$, $b_3 = r x_3$ zu setzen. Berücksichtigt man noch die genäherte Beziehung $\alpha = b m$ und setzt für x_2 , x_3 , h_1/h_2 ihre Werte nach (85), so wird der Ausdruck für den zu untersuchenden Koeffizienten

$$(111) \quad 1 + \frac{4 m^2 \frac{b^2 - a^2}{b a} r \sqrt{\frac{\eta_3}{\eta_1}}}{\pi \left\{ 2 m^2 - 2 \varepsilon m (1 + i) r \sqrt{\frac{\alpha}{2 \eta_1}} + 2 m^2 \frac{b^2 - a^2}{b a} \sqrt{\frac{\eta_3}{\eta_1}} \right\}}.$$

Bringt man den Ausdruck auf gleiche Benennung mit rationalem Nenner, so ergibt sich im Zähler die Korrektur ε mit $1 - i$ multipliziert. Um der Grundbedingung zu genügen, müssen wir diesen Faktor durch Multiplikation mit $1 + i$ reell machen und dann den reellen Teil des Nenners gleich Null setzen. Führt man noch für die Länge der Röhre l an Stelle von π ein, so erhält man dann für die durch (94) definierte Korrektionsgröße s den Wert

$$(112) \quad \frac{s}{m} = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{\eta_1}{2 \alpha}} + \left(\frac{1}{r} + \frac{2}{l} \right) \frac{b^2 - a^2}{a b} \sqrt{\frac{\eta_3}{2 \alpha}}.$$

Die in $1/r$ multiplizierten Glieder sind gleich der von Helmholtz und Kirchhoff unter abweichenden Voraus-

setzungen gefundenen Korrektur wegen des Einflusses der Zylinderfläche. Der in $2/1$ multiplizierte Term entspricht dem Einfluß der Endflächen. Es kann auffallen, daß dieser Einfluß nicht größer ist, und daß er in der hier abgeleiteten ersten Näherung genau dieselbe Form hat, wie der Einfluß der Zylinderfläche.

Auch in diesem Falle ist offenbar das mehrfach erwähnte Gesetz erfüllt, welches eine Beziehung zwischen der Breite und der Verschiebung des Maximums fortsetzt.

14. Zusammenfassung.

Die von Kirchhoff aufgestellten Differentialgleichungen für die Schallbewegung in einem reibenden, die Wärme leitenden Gase werden unter allgemeineren Voraussetzungen neu abgeleitet.

Unter Annahme bestimmter Bedingungen an der Oberfläche wird die Lösung der Gleichungen für den Fall der Kugel und des Kreiszylinders vorbereitet.

In erster Näherung wird die durch Reibung und Wärmeleitung bedingte Korrektur der Schwingungszahlen für die Kugel und unter gewissen Voraussetzungen über das Verhältnis des Radius zur Wellenlänge auch für den endlichen Kreiszylinder abgeleitet. Im letzteren Falle tritt zu der schon von Helmholtz und Kirchhoff unter anderen Voraussetzungen abgeleiteten Korrektur noch ein Term der vom Einfluß der Endflächen herrührt.

Es wird eine einfache, von den Koeffizienten der Reibung und Wärmeleitung sowie von der besonderen Form des Resonators unabhängige Beziehung aufgestellt zwischen der Änderung der Schallintensität des Resonators mit der Tonhöhe des Erregers und zwischen der Verschiebung des Maximums der Intensität durch Reibung und Wärmeleitung.

(Eingegangen 28. September 1907.)

2. Zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit nach Fizeau und akustische Analogien; von Mathias Cantor.

(Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien.
Mathem.-naturw. Kl. 116. Abt. II a. 1907. Vorgelegt in der Sitzung am
6. Juni 1907.)

§ 1. Sieht man von den astronomischen Messungen ab, so beruht die Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit auf den Überlegungen, welche von Fizeau angestellt worden sind; denn dieselben Überlegungen liegen auch der Methode von Foucault zugrunde. Bei der fundamentalen Bedeutung, welche der Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit zukommt, erscheint eine exakte Begründung der Fizeauschen Methode von beträchtlicher Wichtigkeit. Der Mangel einer solchen zeigte sich aber auf das deutlichste bei der Diskussion jener Versuche, welche einen Einfluß der Farbe auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes ergaben.

Young und Forbes¹⁾ hatten durch Messungen, welche im wesentlichen nach der Fizeauschen Methode angestellt worden waren, gefunden, daß das blaue Licht sich um 1,8 Proz. schneller fortpflanzt als das rote.

Lord Rayleigh²⁾ führte dieses Ergebnis darauf zurück, daß bei der Fizeauschen Methode nicht die „Lichtgeschwindigkeit“, sondern eine „Gruppengeschwindigkeit“ bestimmt werde.

Die Gruppe entsteht durch Übereinanderlagerung zweier Wellenzüge von gleicher Richtung und gleicher Amplitude, deren Perioden sich ein wenig voneinander unterscheiden. Lord Rayleigh³⁾ hatte früher solche Wellengruppen untersucht

1) Young u. G. Forbes, Nature. 24. p. 303. 1881.

2) Lord Rayleigh, Nature 24. p. 382. 1881.

3) J. W. Strutt, Baron Rayleigh, Theorie des Schalles. Deutsch von Neesen, Braunschweig 1880. 1. Bd. p. 327 und 2. Bd. p. 385.

und gezeigt, daß deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der eines einfachen Wellenzuges verschieden ist, und er nimmt an, daß bei der Fizeauschen Methode die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer solchen Gruppe gemessen wird.

W. H. Macaulay¹⁾ hat auf die Schwierigkeit hingewiesen, welche der Erklärung von Lord Rayleigh anhaftet, und denselben zu einer weiteren Darstellung²⁾ veranlaßt. Indes geht auch aus diesen Betrachtungen in keiner Weise hervor, wie durch das Fizeausche Experiment veranlaßt wird, daß Wellen von verschiedener Periode auftreten, in welcher Beziehung die Perioden der einzelnen Wellen, welche die Gruppe bilden sollen, zu der Periode des Lichtes stehen, mit dem der Fizeausche Versuch angestellt wird, und warum endlich gerade die Geschwindigkeit der Gruppe bei diesem Versuch bestimmt wird.

Spätere Auseinandersetzungen³⁾ beziehen sich auf die Methode von Foucault und brauchen deshalb hier nicht näher besprochen zu werden. Es geht aber aus ihnen hervor, daß sowohl über die Grundlage der physikalischen Methoden zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit als auch über die Bedeutung der mit diesen Methoden ausgeführten Messungen eine ziemliche Unsicherheit besteht und der Zusammenhang zwischen der nicht direkt meßbaren Lichtgeschwindigkeit und den Beobachtungen, durch welche ihre Größe bestimmt wird, nicht streng hergestellt ist. Unter diesen Umständen schien es angemessen, zunächst festzustellen, *was bei dem Fizeauschen Experiment eigentlich beobachtet wird.*

§ 2. Die Fizeausche Anordnung läßt sich im Schema durch die Fig. 1 darstellen.

Ein Bündel paralleler Strahlen durchsetzt das rotierende Zahnrad R , wird vom Spiegel S reflektiert und nach nochmaligem Durchgange durch das Zahnrad durch das Auge bei A wahrgenommen.

Die Beobachtung ergibt, daß die Intensität der wahrgenommenen Lichter sich mit wachsender Rotationsgeschwindig-

1) W. H. Macaulay, Nature. 24. p. 556. 1881.

2) Lord Rayleigh, Nature. 25. p. 52. 1881/82.

3) Vgl. F. Auerbach im Handbuch der Physik. Herausgegeben von A. Winkelmann, 2. Aufl. Bd. VI. p. 480. 1906.

keit periodisch ändert. Eine exakte Theorie der Erscheinung wird die Frage zu beantworten haben: *Wie hängt die beobachtete Lichtintensität von den Abmessungen der Apparate und der Geschwindigkeit des Rades ab?*

§ 3. Um zu einer Lösung dieser Frage zu gelangen, kann zunächst der Spiegel in der Fizeauschen Anordnung ersetzt werden durch ein zweites Zahnrad, welches dem ersten ganz gleich ist, sich am Orte des Spiegelbildes des ersten befindet und mit demselben vollkommen synchron bewegt wird.

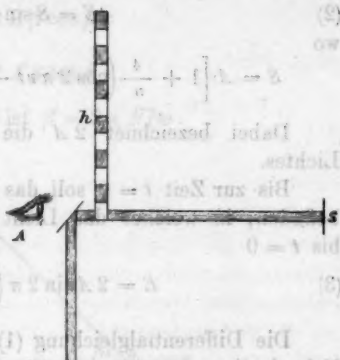


Fig. 1.

Dies vorausgesetzt, soll der Durchgang eines Bündels paralleler Strahlen durch die beiden rotierenden Räder untersucht werden. Das Bündel sei normal zu den Rädern — diese Richtung wird zur x -Achse gewählt — und sei so schmal, daß es an allen Stellen als von gleicher Intensität betrachtet werden kann.

Der Lichteindruck, den das aus dem zweiten Zahnrad austretende Licht in einem dort befindlichen Auge bewirkt, wird dann durch den zeitlichen Mittelwert der Amplitudenquadrate bestimmt. Der Raum zwischen den Zahnrädern sei erfüllt von einem homogenen Medium, in welchem die Maxwell'schen Gleichungen gelten, so daß für den Lichtvektor E die Gleichung

$$(1) \quad \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \omega^2 \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}$$

besteht, wo ω die Lichtgeschwindigkeit in dem Medium bezeichnet. Zur Bestimmung von E ist dann weiter der Anfangszustand und das Verhalten an der Stelle $x = 0$, wo sich das erste Zahnrad befindet, gegeben.

Durch das Zahnrad wird der hinter ihm befindliche Raum abwechselnd beleuchtet und vollständig verdunkelt. Ist N die

Schwingungszahl des einfallenden Lichtes und ν die Zahl der Verdunkelungen in der Sekunde, so hat man für $x = 0$

$$(2) \quad E = S \sin 2\pi Nt,$$

wo

$$S = A \left[1 + \frac{4}{\pi} \left(\cos 2\pi \nu t - \frac{1}{3} \cos 6\pi \nu t + \dots \right) \right].$$

Dabei bezeichnet $2A$ die Amplitude des einfallenden Lichtes.

Bis zur Zeit $t = 0$ soll das Zahnrad sich in einer Stellung befinden, in welcher das Licht ungestört durchgeht, so daß bis $t = 0$

$$(3) \quad E = 2A \sin 2\pi \left(Nt - \frac{x}{\omega} \right).$$

Die Differentialgleichung (1) kann nun entsprechend den Nebenbedingungen (2) und (3) nach der von Riemann¹⁾ angegebenen Methode, welche schon bei einer früheren Gelegenheit²⁾ benützt worden ist, integriert werden. Die dort angewendete Bezeichnung und Darstellung wird auch hier gebraucht.

Die Rechnung wird sehr vereinfacht, wenn die Verdunkelungen nicht *sprungweise*, sondern *stetig* erfolgen. Dies wird erreicht, wenn man statt der Zahnräder Schirme benützt, welche den Zähnen entsprechende Sektoren tragen, durch die das Licht stetig bis zur vollständigen Abblendung geschwächt wird. Auch mit einem rotierenden Spiegel oder Nicholschen Prisma ließe sich eine stetige Abschwächung des Lichtes ausführen. Im folgenden soll eine solche vorausgesetzt werden und dann kann S in (2) ersetzt werden durch

$$S = 2A \cos^2 \pi \nu t.$$

Setzt man noch $y = \omega t$ und stellt E in der xy -Ebene dar (Fig. 2), so hat man für E im Punkte (xy) :

$$(I) \quad 2E = E_a + E_b + \int_a^b \frac{\partial E}{\partial y} dx + \frac{\partial E}{\partial x} dy.$$

1) H. Weber, Die partiellen Differentialgleichungen. Braunschweig 1901. 2. Bd. p. 224.

2) M. Cantor, Ann. d. Phys. 20. p. 333. 1906.

Aus (3) folgt dann für $y = 0$

$$(3a) \quad \begin{cases} E = -2A \sin \beta x \\ \frac{\partial E}{\partial x} = -2A\beta \cos \beta x \\ \frac{\partial E}{\partial y} = -2A\beta \cos \beta x, \end{cases} \quad (a)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist $\beta = 2\pi N/\omega$.

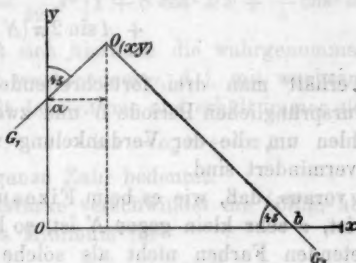


Fig. 2.

Es folgt hieraus, daß $(\partial E/\partial x + \partial E/\partial y)$ längs den zu G_1 parallelen Geraden verschwindet, und man erhält deshalb für $x = 0$

$$(2a) \quad \begin{cases} E = 2A \cos^2 \alpha y \sin \beta y \\ \frac{\partial E}{\partial y} = 2A\beta \cos^2 \alpha y \cos \beta y - 2A\alpha \sin 2\alpha \sin \beta y \\ \frac{\partial E}{\partial x} = -2A\beta \cos^2 \alpha y \cos \beta y + 2A\alpha \sin 2\alpha \sin \beta y, \end{cases} \quad (b)$$

wo $\alpha = \pi v/\omega$.

Bei Ausführung der in (1) angedeuteten Integration ist zu berücksichtigen, daß

$$dx = 0 \text{ längs } aO$$

$$dy = 0 \text{ längs } Ob$$

und daß die Koordinaten von a und b , wie in Fig. 2 ersichtlich, durch $(y - x)$ bez. $(y + x)$ angegeben werden. Für E im Punkte (xy) folgt dann

$$\begin{aligned} 2E = & 2A \cos^2 \alpha (y - x) \sin \beta (y - x) - 2A\beta \int_0^{y-x} \cos^2 \alpha y \cos \beta y dy \\ & + 2A\alpha \int_{y-x}^0 \sin 2\alpha \sin \beta y dy + 2A\beta \int_0^{y+x} \cos \beta x dx \end{aligned}$$

und daraus nach einfacher Umformung

$$(Ia) \quad \begin{cases} 2E = 2A \sin \beta(y-x) + A \sin(\beta + 2\alpha)(y-x) \\ \quad \quad \quad + A \sin(\beta - 2\alpha)(y-x) \end{cases}$$

oder, wenn y , α , β durch t , ν und N ersetzt werden,

$$(Ib) \quad \begin{cases} 2E = 2A \sin 2\pi N \left(t - \frac{x}{\omega}\right) + A \sin 2\pi(N + \nu) \left(t - \frac{x}{\omega}\right) \\ \quad \quad \quad + A \sin 2\pi(N - \nu) \left(t - \frac{x}{\omega}\right). \end{cases}$$

Hiernach erhält man drei fortschreitende Wellenzüge; einen mit der ursprünglichen Periode N und zwei neue, deren Schwingungszahlen um die der Verdunkelung vermehrt, beziehungsweise vermindert sind.

Setzt man voraus, daß, wie es beim Fizeauschen Experiment der Fall ist, ν sehr klein gegen N ist, so kann das Auge die neu auftretenden Farben nicht als solche wahrnehmen, sondern erhält einen Lichteindruck, welcher der ursprünglichen Periode entspricht. Die Intensität dieses Lichteindrucks wird erhalten, wenn man die drei Wellenzüge zu einem mit der Periode N und zeitlich veränderlicher Amplitude B zusammenfaßt.

Aus (Ia) folgt nun

$$E = A [\cos \beta x + \cos \beta x \cos 2\alpha(y-x)] \sin \beta y \\ - A [\sin \beta x + \sin \beta x \cos 2\alpha(y-x)] \cos \beta y,$$

woraus man findet

$$(II) \quad B = 2A \cos^2 \alpha(y-x).$$

Dieses Licht wird nun durch den zweiten rotierenden Schirm beobachtet und durch diesen geschwächt im Verhältnis $\cos^2 \alpha y$.

Der im Auge entstehende Lichteindruck wird bestimmt durch den Mittelwert des Amplitudenquadrates während der Dauer einer Verdunkelungsperiode, also während der Zeit $T = 1/\nu$. Bezeichnet also i die wahrgenommene Lichtstärke, so hat man

$$i = \frac{1}{T} \int_0^T B^2 \cos^4 \alpha y \, dt$$

oder, wenn statt t und $T y$ und α eingesetzt wird,

$$i = \frac{4 \alpha A^2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{\alpha}} \cos^4 \alpha(y-x) \cos^4 \alpha y dy.$$

Man erhält hieraus

$$i = \frac{3}{32} A^2 \left[1 + 8 \cos^2 \alpha x + \frac{8}{3} \cos^2 \alpha x \right].$$

Es ändert sich hiernach die wahrgenommene Lichtstärke periodisch mit wachsendem α , d. i. mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit der Schirme und erhält immer gleiche Werte für

$$\alpha x = \alpha_0 x + k \pi,$$

wenn k eine ganze Zahl bedeutet.

Die Lichtstärke verschwindet nie völlig, aber sie hat ein sehr deutliches Minimum für

$$\alpha x = k \frac{\pi}{2}.$$

Die kleinste verhält sich zur größten Lichtstärke, welche ceteris paribus durch Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit entsteht, wie 3:35. Die kleinste Geschwindigkeit, welche ein Minimum von i , also die möglichst vollständige Verdunkelung des Gesichtsfeldes ergibt, ist bestimmt durch

$$(III) \quad \alpha x = \frac{\pi}{2}.$$

Hierbei bedeutet x den Abstand der beiden Schirme.

Bei dem Fizeauschen Versuch entspricht $x = 2l$, wenn mit l der Abstand des Zahnrades vom Spiegel bezeichnet wird. Setzt man für α seinen Wert und bezeichnet mit ν_0 die Zahl der Verdunkelungen pro Sekunde bei der kleinsten Geschwindigkeit, die ein Minimum von i ergibt, so muß

$$4 l \nu_0 = \omega.$$

Beim Fizeauschen Zahnrade würde ν_0 ausgedrückt durch

$$\nu_0 = z n,$$

wenn z die Anzahl der Zähne, n die Tourenzahl des Rades angibt, bei welcher die erste Verdunkelung eintritt, und man erhält

$$\omega = 4 l z n,$$

die bekannte Relation, nach welcher die Lichtgeschwindigkeit bestimmt wurde.

§ 4. In der Maxwellschen Gleichung (1) bedeutet ω eine durch die Natur des Mediums bestimmte Konstante. Die Anwendung dieser Gleichung setzt voraus, daß in dem Medium keine Dispersion stattfindet. Nimmt man aber an, daß diese Gleichung auch noch auf dispergierende Medien angewendet werden kann, wenn man ω für verschiedene Schwingungszahlen verschiedene Werte beilegt, so läßt sich der experimentell beobachtete Einfluß der Farbe auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes zum Ausdruck bringen.

Wie (Ib) zeigt, treten neben der ursprünglichen Schwingung mit der Periode N noch solche mit den Perioden $N + \nu$ und $N - \nu$ auf. Wenn nun in einem dispergierenden Medium ω die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet für Licht von der Schwingungszahl N , so müssen den beiden anderen Wellenzügen davon verschiedene Werte ω' und ω'' beigelegt werden. Dies vorausgesetzt erhält man aus (Ib):

$$(Ic) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2E = 2A \sin 2\pi N \left(t - \frac{x}{\omega} \right) + A \sin 2\pi (N + \nu) \left(t - \frac{x}{\omega'} \right) \\ \quad \quad \quad + A \sin 2\pi (N - \nu) \left(t - \frac{x}{\omega''} \right). \end{array} \right.$$

Nun ist ν sehr klein gegen N — bei den Versuchen von Fizeau war ν/N etwa 10^{-9} — und man kann deshalb setzen

$$\omega' = \omega + \frac{\partial \omega}{\partial N} \nu = \omega (1 + \epsilon)$$

$$\omega'' = \omega - \frac{\partial \omega}{\partial N} \nu = \omega (1 - \epsilon),$$

wo

$$\epsilon = \frac{\nu}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial N}$$

auch ein sehr kleiner Bruch ist.

Führt man dies in (Ic) ein und vernachlässigt die Glieder zweiter Ordnung, so erhält man

$$2E = 2A \sin 2\pi N \left(t - \frac{x}{\omega} \right) + A \sin 2\pi N \left(t - \frac{x}{\omega} + \frac{m}{\omega} \right) \\ + A \sin 2\pi N \left(t - \frac{x}{\omega} - \frac{m}{\omega} \right),$$

wo

$$m = \epsilon x + \frac{\omega \nu x}{N} - \frac{x \nu}{N}$$

gesetzt ist.

Drückt man t , ν , N wieder durch y , α , β aus, so wird
 $2E = 2A \sin \beta (y - x) + A \sin \beta (y - x + m) + A \sin \beta (y - x - m)$.

Für die Amplitude des resultierenden Wellenzuges erhält man

$$B = A(1 + \cos \beta m)$$

oder, wenn man für m seinen Wert setzt, nämlich

$$m = \left(\frac{x}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial N} N + y - x \right) \frac{\nu}{N},$$

wird

$$B = A \left[1 + \cos 2\alpha \left(y - x + \frac{x}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial N} N \right) \right].$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\xi = x \left(1 - \frac{N}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial N} \right),$$

so wird

$$(IIa) \quad B = 2A \cos^2 \alpha (y - \xi).$$

Man erhält also denselben Ausdruck wie in (II), wenn dort x durch ξ ersetzt wird.

Die Bedingung für die erste möglichst vollständige Verdunkelung des Gesichtsfeldes wird also wie in (III) gegeben sein durch

$$(IIIa) \quad \alpha \xi = \frac{\pi}{2}.$$

Wenn wieder ν_0 die dem ersten Minimum entsprechende Anzahl von Verdunkelungen pro Sekunde bedeutet und $x = 2l$ gesetzt wird, so erhält man

$$4\nu_0 l \frac{\omega - N \frac{\partial \omega}{\partial N}}{\omega^2} = 1$$

oder

$$(IV) \quad \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{N}{\omega} \right) = \frac{1}{4\nu_0 l}.$$

Nicht wesentlich verschieden davon ist die Relation

$$4\nu_0 l = \frac{\partial}{\partial N} (N\omega).$$

$$U = \frac{\partial}{\partial N} (N\omega)$$

ist die von Lord Rayleigh als Gruppengeschwindigkeit bezeichnete Größe, welche durch die Beobachtung von ν_0

bestimmt wird. Ist die Dispersion des Mediums bekannt, so kann hiernach ω berechnet werden.

§ 5. Im vorstehenden ist gezeigt, daß neben der ursprünglichen Welle mit der Schwingungszahl N neue mit den Schwingungszahlen $N + \nu$ und $N - \nu$ auftreten. Es bedeutet das, daß bei der Beleuchtung durch den rotierenden Schirm eine Erscheinung auftritt, wie sie nach dem *Dopplerschen Prinzip* bei der Reflexion an einen oszillierenden Spiegel zu erwarten ist.

Würde mit monochromatischem Licht beleuchtet und das Licht nach Durchgang durch den ersten Schirm spektral zerlegt, so würde man drei äquidistante Linien erhalten. Die Intensität der mittleren wäre viermal so groß als die der beiden äußeren. Vielleicht steht das häufig beobachtete Vorkommen von *Triplets*¹⁾ hiermit im Zusammenhang.

Wenn das Licht nicht streng monochromatisch ist, so würde man eine *Verbreiterung* der entsprechenden Spektrallinie beobachten können. Wenn die Verdunkelung nicht stetig, wie hier vorausgesetzt wurde, sondern sprungweise durch ein Zahnrad erfolgt, so würden außer den erwähnten noch Wellen mit anderen von N weiter entfernten Schwingungszahlen entstehen. Die Intensität, die diesen entspricht, nimmt aber rasch ab, so daß auch dann die Erscheinung nicht wesentlich geändert würde.

Indes scheint es mit mechanischen Mitteln nicht erreichbar, die Zahl der Unterbrechungen so weit zu steigern, um eine merkbare Verbreiterung zu erhalten.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei *akustischen Beobachtungen*, für welche sich dieselben Folgerungen ergeben.

Es ist in der Tat *wiederholt* beobachtet worden, daß ein einfacher Ton beim Durchgang durch eine rotierende durchlochte Scheibe in einen *Dreiklang* aufgelöst wird.²⁾ Es würde ferner die der Rechnung zugrunde gelegte Modifikation des Fizeauschen Versuches die Möglichkeit bieten, die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles* zu bestimmen.

1) Vgl. H. Kayser im Handbuch der Physik. Herausgegeben von A. Winkelmann, 2. Aufl. Bd. VI. p. 717. 1906.

2) Vgl. J. Stefan, Ber. d. Wiener Akad. II. 54. p. 598. 1866.

§ 6. Zum Schlusse möchte ich darauf hinweisen, daß mit Hilfe des Fizeauschen Versuches *die Messung der Zeit* auf die der Länge zurückgeführt werden kann.

Wird nämlich dieser Versuch im Vakuum ausgeführt und der Umlauf des Zahnrades auf das erste Minimum eingestellt, so beschreibt dieses Rad direkt eine *Uhrenbewegung*. Die Anzahl der Zähne, welche von einem als Nullpunkt der Zeitmessung gewählten Augenblick an durch eine bestimmte Stelle hindurchgehen, würde unmittelbar die *Maßzahl der Zeit* angeben.

Zur *Reproduzierbarkeit* dieser *physikalischen Zeitmaße* wäre bloß erforderlich, daß eine *Längenmessung* — die von l — möglich sei und daß *Helligkeitsgrade* unterschieden, bez. daß solche als unverändert beurteilt werden können.

Statt des Vakuums könnte auch ein anderes Medium als *Normalmedium* benützt werden, wenn dasselbe und die Farbe des Lichtes eindeutig bestimmbar sind. Dies vorausgesetzt ist dann nach Michelson auch eine reproduzierbare *Längeneinheit* festgelegt.

Würzburg, Phys. Institut.

(Eingegangen 2. August 1907.)

3. Die Entzündungstemperaturen von Gasgemischen; von K. George Falk.

Einleitung.

Zu wiederholten Malen ist die Bestimmung der Entzündungstemperatur des Knallgases zum Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gemacht worden.¹⁾ Im allgemeinen wurden zwei verschiedene Methoden befolgt. Das Gas wurde entweder in eine Kugel eingeschmolzen und dann einem Bade von bekannter Temperatur ausgesetzt, oder es wurde durch eine Röhre geleitet, welche von außen bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt wurde. Auf Grund der ersten Methode fand V. Meyer, zuerst im Verein mit Krause und später im Verein mit Askenasy, daß die Entzündungstemperatur (absolute) des reinen Knallgases zwischen 791 und 879° (oder 518 bis 606° C.) liege; Emich dagegen erreichte ein ziemlich konstantes Resultat von 862° (oder 589° C.). Für Gemische, die einen Überschuß von Sauerstoff bis zu 80,4 Proz. enthielten, fand Emich 844—881° (oder 571—608° C.), und bei einem Überschuß von Sauerstoff bis zu 67,7 Proz. 848—880° (oder 575—607° C.). Eine Anzahl Werte, die nach der zweiten Methode für das Gemisch $2H_2 + O_2$ gefunden wurden, sind die folgenden:

Mallard u. Le Chatelier	823° (oder 550° C.)
Bodenstein	926—989° (oder 653—710° C.)
Mitscherlich	947° (oder 674° C.)
V. Meyer u. Freyer	ca. 973° (oder 700° C.)
Gautier u. Helier	1118° (oder 840° C.)
Helier	1118° (oder 845° C.)

1) F. E. Mallard u. H. Le Chatelier, *Compt. rend.* 91. p. 825; *Bull. soc. chim.* 39. p. 2; H. Helier, *Ann. de chim. et phys.* (7) 10. p. 521; A. Gautier u. H. Helier, *Compt. rend.* 122. p. 566; V. Meyer u. A. Krause, *Ann.* 264. p. 85; V. Meyer u. P. Askenasy, *ibid.* 269. p. 49; V. Meyer u. F. Freyer, *Ber.* 25. p. 622; V. Meyer u. W. Raum, *ibid.* 28. p. 2804; A. Mitscherlich, *ibid.* 26. p. 168; M. Bodenstein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 29. p. 665; F. Emich, *Monatsh.* 21. p. 1061; und andere mehr.

Obgleich eine beträchtliche Anzahl Untersuchungen über die Bestimmung der Entzündungstemperaturen von Gemischen aus Wasserstoff und Sauerstoff angestellt worden sind, so hat man sich bisher verhältnismäßig wenig mit Gemischen aus anderen Gasen beschäftigt. V. Meyer und Krause ermittelten, daß die Entzündungstemperatur des Gemisches $2\text{CO} + \text{O}_2$ zwischen 791 und 879° (absolut) liegt. Mallard und Le Chatelier fanden etwa 923° für ein Gemisch, das aus 70 Proz. Kohlenoxyd und 30 Proz. Sauerstoff bestand. Auch konstatierten sie, daß eine Verdünnung dieses Gemisches, sowohl als auch des Knallgasgemisches, mit einem der aktiven Gemengteile oder mit einem indifferenten Gase, die Entzündungstemperatur nur unbedeutend modifizierte.

Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Resultate variieren beträchtlich infolge des ungenauen Verfahrens bei der Erhitzung des Gases, infolge der katalytischen Wirkung der Gefäßwände, und infolge der Möglichkeit der ruhigen Vereinigung der Gase vor der Entzündung.

Prof. W. Nernst setzt die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches gleich der Temperatur, bei welcher das längere Zeit sich selbst überlassene Gasgemisch sich von selbst entzündet (die katalytische Wirkung der Gefäßwände ist dabei eliminiert). Um nun den Einwänden gegen die bisher verwandten Methoden zu begegnen, schlug Nernst vor, die zur Entzündung des Gases benötigte Hitze durch die adiabatische Komprimierung des Gases selbst zu erzeugen. Der erste Teil dieser Untersuchung (Tabb. 1—8) wurde im Physikalisch-Chemischen Institut zu Berlin ausgeführt, der übrige Teil an der Columbia-Universität zu New York.

Beschreibung der Apparate und der Versuchsanordnung.

Vier Apparate, die im allgemeinen nach demselben Prinzip, aber von verschiedener Größe konstruiert waren, wurden zu diesen Experimenten benutzt. Apparat III erscheint in der nachstehenden Fig. 1 und bedarf keiner weiteren Erklärung. Das Gas war in dem Zylinder eingeschlossen und wurde durch ein auf den Kolben herabfallendes Gewicht adiabatisch komprimiert. Die Dimensionen waren die folgenden:

	Apparat			
	I	II	III	IV
Innere Länge des Zylinders . . .	20,82	23,06	25,460	24,142 cm
Lichte Weite des Zylinders und Durchmesser des Kolbens . . .	2,50	4,40	2,580	5,078 „
Wandstärke des oberen Teiles des Zylinders	0,51	0,73	1,325	1,278 „
Wandstärke des unteren Teiles des Zylinders	0,51	0,73	2,823	3,276 „
Entfernung vom unteren inneren Rande des Einlaßrohres zum Boden des Zylinders	14,22	18,67	19,500	18,640 „
Stärke des Zylinderbodens . . .	1,22	1,02	3,513	5,163 „
Totallänge des Kolbens	26,04	26,25	37,688	36,405 „
Das in jedem Experiment benutzte Gasvolumen, unter atmosphäri- schem Druck	69,8	283,9	101,7	377,5 ccm
Größe des benutzten Gewichtes .	25	88	22,7	31,8 kg

Um die Dichtigkeit des Apparates zu sichern, war der Kolben mit zwei Dichtungsnuten versehen, die Hanf- oder Lederringe enthielten. Lanolin wurde als Schmiermittel benutzt. Der Ring *A* (aus Messing in Apparat I und II, aus Asbestpappe mit Stellschraube in Apparat III und IV) war so an der Kolbenstange angebracht, daß er sich nur schwer auf- und abschieben ließ. Derselbe diente dazu, den niedrigsten Stand anzugeben, der bei jedem einzelnen Experiment erreicht wurde, indem er durch die Abwärtsbewegung des Kolbens in die Höhe geschoben wurde und dann beim Kolbenaufhub in derselben Höhe verblieb.

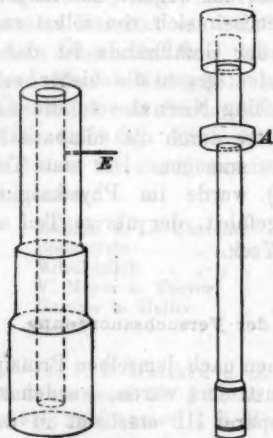


Fig. 1.

Der zur Verwendung kommende Wasserstoff und Sauerstoff wurde entweder auf elektrolytischem Wege aus Ätznatron dargestellt oder Bomben entnommen; das Kohlenoxyd wurde

wurde durch das Eintropfen von Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure gewonnen. Wenn Stickstoff zur Verwendung kam, wurden die Gemische mit Luft an Stelle des Sauerstoffs hergestellt. Bei den in den Tab. 1—8 angeführten Versuchen wurden die Gase erst kurz vor Eintritt in den Zylinder gemischt, bei den späteren wurden die Mischungen in einem mit einer Skala versehenen Glasgasometer vorgenommen. Die Gase waren jedesmal mit Wasserdampf bei der Temperatur des Arbeitsraumes gesättigt, um vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

Die Versuchsanordnung war wie folgt:

Die Einführung des Gemisches in den Zylinder wurde mittelst eines dünnen Gummischlauches bewerkstelligt, welcher durch das Einlaßrohr *E* hindurchführte und bis auf den Boden des Zylinders herabreichte. Der Kolben war so eingestellt, das die untere Fläche desselben sich gerade über der Öffnung des Einlaßrohres befand. Die verdrängte Luft entwich durch das Einlaßrohr an der Außenwandung des Gummischlauches hin. Sowie ein genügendes Volumen des Gemisches eingeführt worden war, um eine vollständige Verdrängung der Luft zu gewährleisten, wurde der Gummischlauch rasch zurückgezogen, und der Kolben über die Öffnung des Einlaßrohres hinweg herabgedrückt. Dann wurde die Entfernung des Kolbenendes vom Boden des Zylinders gemessen und daraus das Anfangsvolumen des Gemisches berechnet. Das Gewicht wurde hierauf auf den Kolben fallen gelassen, wobei die durch die Komprimierung entwickelte Wärme das Gemisch entzündete und die Abwärtsbewegung des Kolbens (durch die Gewalt der Explosion) inhibierte. Der Stand des verschiebbaren Ringes ergab die Endstellung des Kolbens (im Augenblick der Entzündung) und daraus das Endvolumen. Die Anfangstemperatur des Gemisches wurde der Zimmertemperatur gleichgerechnet. Der Anfangsdruck war jedesmal größer als eine Atmosphäre und wurde berechnet durch Division der Entfernung des unteren Randes des Einlaßrohres vom Boden des Zylinders durch h_1 , der Anfangshöhe des eingeschlossenen Gemisches.

Die in den Tab. 1—8 angegebenen Entfernungen wurden mit einem Stahlstab gemessen, dessen Vernier Ablesungen bis zu einem Zehntel Millimeter gestattete, bei den übrigen Ex-

perimenten wurde ein Stahlstab mit einem Vernier verwandt, der Ablesungen bis zu 0,01 mm ermöglichte. Eine solche Genauigkeit der Ablesungen ist vielleicht bei diesem Verfahren kaum von nöten, trotzdem schien es angezeigt, die eigentlichen experimentellen Messungen so genau wie möglich zu machen.

Berechnung der Resultate.

Die in den Berechnungen benutzten Formeln sind:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{k-1} \quad \text{und} \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^k,$$

bei denen

T_1 die Anfangstemperatur (absolute) des Gemisches darstellt.

T_2 die Entzündungstemperatur (absolute).

h_1 die Höhe des Anfangsvolumens des Gemisches in Zentimetern (Höhen können anstatt der Volumina verwandt werden, da der Durchmesser konstant ist).

h_2 die Endhöhe des Gemisches (bei der Entzündungstemperatur) in Zentimetern.

p_1 der Anfangsdruck des Gases in Atmosphären.

p_2 der Druck des Gases in Atmosphären bei der Entzündungstemperatur.

l die Entfernung in Zentimetern, durch die das Gewicht herabfiel (nur bei Apparat I für das Gemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ verwandt, Tab. 2).

k das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Bei den zur Verwendung kommenden Gasen (H_2 , O_2 , CO , N_2) ist $k = 1,4$ angenommen.¹⁾ Da diese Gase diatomisch sind, so hat k bei allen den gleichen Wert. Hierbei kommt die Möglichkeit eines kleinen Fehlers in Frage. Die Gase sind mit Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt und werden dann adiabatisch komprimiert. Die Temperatursteigerung, die auf diese Weise herbeigeführt wird, ist dieselbe bei den diatomischen Gasen; da aber Wasserdampf triatomisch ist, so wird er nicht bis zu derselben Temperatur erhitzt und setzt folglich die Temperatur des Gemisches herunter. Da die Gase bei ge-

1) Die bei diesem Verfahren mögliche Fehlerquelle wird später besprochen.

wöhnlicher Temperatur (17—23° C.) gesättigt wurden, ist die Quantität des vorhandenen Wasserdampfes genau bestimmbar und gestattet die nötige Korrektur. Da $k = 1,29$ für Wasserdampf, kann die Zunahme in der Temperatur des Wasserdampfes als auch der anderen vorhandenen Gase berechnet werden, und da die spezifischen Wärmen derselben bekannt sind, so kann vermittelt der Mischungsmethode die Temperatur des Gemisches am Entzündungspunkt bestimmt werden. Diese Entzündungstemperatur ist niedriger als die unter der Annahme berechnete, daß der Wasserdampf keinen Einfluß auf die Erhitzung ausübt, aber der Unterschied ist gering. Die Korrektur zeigt sich, im einzelnen auf einen bestimmten Fall angewendet, wie folgt. Bei einer Anfangstemperatur von 293° (20° C.) sind die Temperaturen, die durch dieselbe Kompression in einem diatomischen ($k = 1,4$) und in einem triatomischen ($k = 1,29$) Gase hervorgerufen wurden:

$k = 1,4$	$k = 1,29$
736°	571°
842	630
981	678
1009	718

Für das Gemisch $4H_2 + O_2$, Tab. 1, war das Mittel der berechneten Entzündungstemperaturen 874°, wenn von der Korrektur für Wasserdampf abgesehen wurde. Der Punkt, bis zu welchem die Temperatur des Wasserdampfes unter denselben Druckverhältnissen zunimmt, ist 647°. 1 ccm des Gemisches enthält 0,072 mg H_2 , 0,286 mg O_2 und 0,0173 mg H_2O . Die spezifische Wärme in Tausendsteln von Kalorien ist bei einem konstanten Volumen von Wasserstoff bei 874° gleich 2,75, von Sauerstoff bei 874° gleich 0,17 und von Wasserdampf bei 647° gleich 0,38.¹⁾

Nach der Mischungsmethode ist die korrigierte Entzündungstemperatur des Gemisches $4H_2 + O_2$:

$$\frac{0,0173 \times 0,38 \times 647 + 0,072 \times 2,75 \times 874 + 0,286 \times 0,17 \times 874}{0,0173 \times 0,38 + 0,072 \times 2,75 + 0,286 \times 0,17} = 868^\circ.$$

Das Verfahren ist genau dasselbe bei den anderen Gemischen, aber nur die korrigierten endgültigen Durchschnittsergebnisse

1) F. E. Mallard u. H. Le Chatelier, Compt. rend. 96. p. 1358.

werden angegeben werden. Die Korrekturen sind klein und in allen Fällen von derselben Größenordnung.

Experimentelle Ergebnisse.

Die vollständigen Resultate werden, nach Erörterung der möglichen Fehlerquellen, in Gruppen eingereiht und besprochen werden. Die korrigierten Werte von T_2 beziehen sich auf die eben erklärte auf Wasserdampf zurückzuführende Korrektur.¹⁾

Tabelle 1.

4H₂ + O₂. Apparat I.

h_1 (cm)	h_2 (cm)	p_1 (Atm.)	p_2 (Atm.)	T_1 (abs.)	T_2 (abs.)
10,78	0,66	1,32	65,9	293	896
10,48	0,70	1,36	60,0	291	859
8,78	0,52	1,62	84,7	293	908
8,60	0,64	1,65	62,8	294	831

Mittelwert 874

 T_2 (korrigiert) = 868°

Tabelle 2.

2H₂ + O₂. Apparat I.

h_1	h_2	l (cm)	p_1	p_2	T_1	T_2
8,86	0,74	48,1	1,61	51,9	292	788
8,55	0,59	—	1,66	70,2	293	854
8,51	0,59	63,2	1,67	70,1	293	852
8,17	0,62	63,2	1,74	64,3	293	822
8,05	0,59	—	1,77	68,6	293	833
7,74	0,57	67,2	1,84	70,8	290	823
7,60	0,59	52,7	1,87	68,6	292	809
7,24	0,63	63,2	1,96	59,9	293	778
7,12	0,58	—	2,00	66,8	293	799
6,88	0,54	67,8	2,07	72,9	293	811
6,57	0,56	86,0	2,16	68,0	293	785
6,53	0,46	67,8	2,18	89,3	292	844
6,30	0,55	74,7	2,26	68,5	290	769
6,16	0,56	52,7	2,31	66,3	295	770
5,91	0,44	63,2	2,38	91,7	298	828
4,78	0,38	63,2	2,98	103,0	293	807

Mittelwert 811

 T_2 (korrigiert) = 806°

1) Die abkühlende Einwirkung des Wasserdampfes auf die Gase geht fortwährend von Beginn der Kompression an vor sich, aber das Endresultat ist wesentlich dasselbe, wenn, wie bei den angeführten Berechnungen, angenommen wird, daß die Totalwirkung erst bei dem Endvolumen erfolgt.

Tabelle 3.

 $H_2 + O_2$. Apparat I.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
10,47	0,86	1,36	44,9	290	788
9,98	0,79	1,43	49,6	290	800
6,54	0,61	2,18	60,2	290	749
6,29	0,49	2,26	80,6	290	805
Mittelwert					786
T_2 (korrigiert) = 781°					

Tabelle 4.

 $4H_2 + O_2$. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,91	0,97	1,25	57,4	293	874
14,82	1,00	1,26	54,9	297	873
14,81	0,96	1,26	58,2	294	878
13,45	0,80	1,39	72,2	296	915
12,58	0,75	1,48	76,8	296	913
10,71	0,66	1,74	86,2	296	902
Mittelwert					893
T_2 (korrigiert) = 897°					

Tabelle 5.

 $2H_2 + O_2$. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,07	1,24	1,24	40,9	293	796
15,06	1,17	1,24	44,3	292	811
15,04	1,06	1,24	50,9	293	847
15,03	1,08	1,24	49,6	293	840
14,71	1,16	1,27	44,5	293	809
14,67	1,11	1,27	47,2	293	823
14,22	1,02	1,31	52,5	293	841
13,83	1,10	1,35	46,7	293	807
13,74	1,06	1,36	49,1	293	817
12,65	1,01	1,47	50,8	293	805
12,30	0,91	1,51	58,1	291	825
12,18	0,92	1,53	57,0	293	823
11,57	0,89	1,61	58,5	291	812
9,31	0,70	2,01	75,1	292	822

Mittelwert 819

 T_2 (korrigiert) = 814°

Tabelle 6.

 $H_2 + O_2$. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,98	1,24	1,25	40,8	295	799
14,95	1,28	1,25	39,0	296	791
14,88	1,24	1,80	40,1	296	789
13,91	1,17	1,34	43,0	296	797
13,66	1,21	1,37	40,7	298	786
13,41	0,12	1,39	45,0	296	799
11,95	0,97	1,56	52,6	296	808

Mittelwert 796

 T_2 (korrigiert) = 791°

Tabelle 7.

 $H_2 + 2O_2$. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,32	1,16	1,30	44,0	296	809
14,16	1,15	1,32	44,3	299	816
13,84	1,19	1,35	41,9	299	798
13,17	1,06	1,42	48,3	294	806
13,09	1,05	1,42	48,8	296	812
12,69	1,05	1,47	48,2	296	802
12,11	1,00	1,54	50,6	296	803
11,81	0,93	1,58	55,2	296	818

Mittelwert 808

 T_2 (korrigiert) = 803°

Tabelle 8.

 $H_2 + 4O_2$. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,05	1,09	1,24	49,0	296	846
13,83	1,00	1,35	53,4	296	848
13,63	0,98	1,37	54,6	296	848
12,79	0,93	1,46	57,3	296	845
12,43	0,87	1,50	60,8	296	858

Mittelwert 849

 T_2 (korrigiert) = 844°

Tabelle 9.

 $2H_2 + O_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,78	1,076	1,32	51,7	290	827
13,48	1,004	1,45	55,0	291	822
13,31	0,994	1,47	55,6	290	819
13,29	0,979	1,47	56,6	291	826

Mittelwert 823

 T_2 (korrigiert) = 818°

Tabelle 10.

 $H_2 + O_2$. Apparat IV.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,50	1,185	1,29	48,0	291	798
T_2 (korrigiert) = 788°					

Tabelle 11.

 $4H_2 + O_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,12	0,852	1,38	70,4	293	901
13,92	0,906	1,40	64,2	294	877
13,75	0,903	1,42	64,2	294	874
Mittelwert					884
T_2 (korrigiert) = 878°					

Tabelle 12.

 $6CO + O_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,88	0,669	1,31	100,8	289	1000
14,46	0,651	1,35	103,8	291	1006
14,31	0,669	1,36	99,1	291	991
13,86	0,575	1,41	121,4	290	1086
13,33	0,537	1,46	103,1	290	979
Mittelwert					1002
T_2 (korrigiert) = 994°					

Tabelle 13.

 $4CO + O_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,70	0,900	1,24	87,9	290	910
14,86	0,833	1,31	74,0	289	915
14,83	0,837	1,31	73,3	290	916
14,09	0,869	1,38	68,1	292	890
12,73	0,740	1,52	81,6	289	902
Mittelwert					907
T_2 (korrigiert) = 901°					

Tabelle 14.

2 CO + O₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,13	0,975	1,29	59,9	290	869
14,71	0,891	1,33	67,4	292	896
14,63	0,960	1,33	60,3	290	862
14,40	0,878	1,36	68,3	290	888
13,99	0,908	1,39	67,0	291	869
13,80	0,851	1,41	69,8	293	893
13,55	0,807	1,44	74,7	292	903
13,47	0,887	1,45	65,4	292	867
12,37	0,785	1,58	75,0	291	877

Mittelwert 880

 T_2 (korrigiert) = 874°

Tabelle 15.

CO + O₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,89	0,860	1,27	72,1	288	913
15,35	0,938	1,27	63,6	292	893
14,68	0,857	1,33	71,0	289	901
14,49	0,861	1,35	70,3	290	897
13,87	0,825	1,41	73,3	290	897
13,85	0,782	1,41	78,8	290	916

Mittelwert 903

 T_2 (korrigiert) = 897°

Tabelle 16.

CO + O₂. Apparat IV.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,83	0,811	1,25	73,4	289	925
14,25	0,827	1,31	70,5	292	912

Mittelwert 918

 T_2 (korrigiert) = 912°

Tabelle 17.

H₂ + O₂ + N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
13,90	1,083	1,40	50,0	294	816
13,89	1,046	1,40	52,5	293	824
13,78	1,041	1,42	52,6	294	826
13,64	1,003	1,43	55,2	293	832

Mittelwert 825

 T_2 (korrigiert) = 820°

Tabelle 18.

 $H_2 + O_2 + 2N_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,60	0,982	1,34	58,5	292	860
14,16	0,913	1,38	63,9	293	877
14,14	1,007	1,38	55,7	294	846
13,80	0,971	1,41	58,1	293	847
13,75	0,962	1,42	58,7	293	849

Mittelwert 856

 T_2 (korrigiert) = 851°

Tabelle 19.

 $H_2 + O_2 + 4N_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,18	0,863	1,38	69,2	294	901
14,15	0,808	1,38	75,8	294	924
13,92	0,802	1,40	76,1	294	921
13,85	0,786	1,41	78,2	294	926
13,67	0,815	1,43	73,9	294	908

Mittelwert 916

 T_2 (korrigiert) = 910°

Tabelle 20.

 $2H_2 + O_2 + N_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,65	1,061	1,33	52,5	294	840
14,22	1,035	1,37	53,7	294	839
14,00	0,957	1,39	59,6	294	860
13,84	0,895	1,41	65,2	292	873
13,58	0,953	1,44	59,2	294	849

Mittelwert 852

 T_2 (korrigiert) = 846°

Tabelle 21.

 $2H_2 + O_2 + 4N_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,27	0,797	1,37	77,5	294	930
14,16	0,829	1,38	73,2	294	915
14,10	0,813	1,38	75,1	294	921
13,95	0,798	1,40	77,4	294	926
13,90	0,786	1,44	87,8	294	952

Mittelwert 929

 T_2 (korrigiert) = 922°

Tabelle 22.

 $H_2 + 2O_2 + N_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,10	1,009	1,38	55,5	294	844
14,08	0,974	1,38	58,3	294	856
14,06	1,051	1,39	52,4	294	880
14,04	1,025	1,39	54,8	294	888
Mittelwert					842

 T_2 (korrigiert) = 887°

Tabelle 23.

 $H_2 + 2O_2 + 4N_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,26	0,883	1,37	72,9	292	913
14,18	0,849	1,38	70,8	294	904
13,90	0,753	1,40	83,1	294	944
13,85	0,824	1,41	73,2	293	909
13,20	0,734	1,48	84,4	293	931
Mittelwert					920

 T_2 (korrigiert) = 914°

Tabelle 24.

 $2CO + O_2 + N_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,03	0,806	1,39	75,9	293	919
13,90	0,819	1,40	73,9	293	910
13,78	0,786	1,42	78,0	293	921
13,28	0,719	1,47	87,1	293	941
Mittelwert					923

 T_2 (korrigiert) = 917°

Tabelle 25.

 $2CO + O_2 + 2N_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,05	0,708	1,39	91,0	293	968
13,72	0,691	1,42	93,3	293	968
13,22	0,712	1,48	88,1	293	943
12,95	0,631	1,51	103,4	293	981
Mittelwert					965

 T_2 (korrigiert) = 958°

Tabelle 26.

CO + O₂ + N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,12	0,691	1,38	94,3	293	980
13,96	0,689	1,40	94,3	293	976
13,63	0,621	1,43	108,0	293	1008
13,37	0,656	1,46	99,3	293	979

Mittelwert 986

 T_2 (korrigiert) = 979°

Tabelle 27.

CO + O₂ + 2N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,96	0,544	1,30	134,9	293	1103
14,38	0,496	1,36	151,2	291	1119
13,98	0,581	1,39	119,8	292	1042
12,48	0,441	1,56	168,4	292	1112

Mittelwert 1094

 T_2 (korrigiert) = 1085°

Tabelle 28.

4CO + O₂ + N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,53	0,773	1,34	81,6	292	944
13,96	0,771	1,40	80,6	292	930
13,94	0,739	1,40	78,0	292	921
13,34	0,735	1,46	84,6	292	931

Mittelwert 932

 T_2 (korrigiert) = 925°

Tabelle 29.

4CO + O₂ + 2N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,22	0,819	1,28	76,6	292	940
14,58	0,787	1,34	79,6	292	939
13,90	0,733	1,40	86,1	292	947
13,63	0,692	1,43	92,8	292	962

Mittelwert 947

 T_2 (korrigiert) = 940°

Tabelle 30.

 $H_2 + O_2 + CO.$ Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,30	1,081	1,36	50,7	294	826
14,13	1,075	1,38	50,8	294	824
14,02	1,104	1,39	48,8	294	813
13,98	1,098	1,39	49,5	294	815
13,76	1,075	1,42	50,3	294	815
13,74	1,101	1,42	48,6	294	807

Mittelwert 817

 T_2 (korrigiert) = 812°

Tabelle 31.

 $H_2 + O_2 + 2CO.$ Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,19	0,974	1,37	58,5	294	858
14,16	1,019	1,38	54,8	294	842
14,08	0,965	1,39	58,9	294	858
13,94	0,923	1,40	62,6	294	871
13,63	0,955	1,43	59,1	294	851

Mittelwert 856

 T_2 (korrigiert) = 851°

Tabelle 32.

 $H_2 + O_2 + 4CO.$ Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,24	0,891	1,37	66,3	294	891
13,93	0,831	1,40	72,5	294	908
13,90	0,822	1,40	73,5	294	911
13,84	0,815	1,41	74,3	294	913
13,78	0,852	1,42	69,7	294	895

Mittelwert 904

 T_2 (korrigiert) = 898°

Tabelle 33.

 $2H_2 + O_2 + 2CO.$ Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,63	0,883	1,38	67,9	294	904
14,18	0,921	1,38	63,2	293	875
13,91	0,862	1,40	68,8	293	891
13,86	0,901	1,41	64,6	293	874
13,54	0,893	1,44	64,8	294	872

Mittelwert 883

 T_2 (korrigiert) = 877°

Tabelle 34.

 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,19	0,749	1,37	84,5	294	954
14,09	0,756	1,38	83,1	293	944
13,78	0,771	1,42	80,1	294	932
13,76	0,716	1,42	88,8	294	959
13,66	0,750	1,43	83,0	293	936
Mittelwert					945
T_2 (korrigiert) =					938°

Tabelle 35.

 $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + 2\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,02	0,942	1,39	61,0	293	863
13,98	0,857	1,39	69,6	293	895
13,87	0,947	1,41	60,2	293	857
13,86	0,919	1,41	62,8	293	867
13,85	0,855	1,41	69,5	293	893
Mittelwert					875
T_2 (korrigiert) =					869°

Tabelle 36.

 $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + 4\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,42	0,845	1,35	71,8	292	908
13,98	0,895	1,39	65,4	292	877
13,91	0,844	1,40	70,9	292	896
Mittelwert					894
T_2 (korrigiert) =					888°

Tabelle 37.

 $2\text{H}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,59	1,051	1,34	53,1	291	834
13,75	1,039	1,42	52,7	291	818
13,17	0,947	1,48	59,0	290	831
12,61	0,887	1,55	63,6	289	836
Mittelwert					830
T_2 (korrigiert) =					825°

Von Interesse ist der Einfluß der Anfangstemperatur auf die Entflammung. Wenn die Anfangstemperatur höher als die des Arbeitsraumes war, waren direkte Versuchsdaten für die Entzündungstemperaturen der verschiedenen Gemische nicht zu erlangen, da das zur Dichtmachung als auch als Schmiermittel verwandte Lanolin schmolz und dadurch Undichtheiten in dem Zylinder eintraten. Ein anderes Schmiermittel aber, das bei diesen höheren Temperaturen zweckdienlich gewesen wäre, konnte nicht gefunden werden. Nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß der Einfluß einer Veränderung der Anfangstemperatur in den Daten mit eingeschlossen ist. Nehmen wir die Sachlage in einem Experiment in dem Augenblick, wo der Kolben bei der Abwärtsbewegung einen Punkt erreicht, der halbwegs zwischen dem Ausgangspunkt und dem Boden des Zylinders liegt. In dem Moment ist $h_2 = \frac{1}{2} h_1$ und

$$\begin{aligned}\log T_2 &= \log T_1 + 0,4 (\log h_1 - \log \tfrac{1}{2} h_1) \\ &= \log T_1 + 0,12041.\end{aligned}$$

Ist $T_1 = 290^\circ$, so ist $T_2 = 383^\circ$.

Betrachten wir nun diesen Wert von T_2 als die Anfangstemperatur des Gemisches, welches bei weiterer adiabatischer Kompression explodiert, sowie die Entzündungstemperatur erreicht ist. Die letztere ist offenbar dieselbe Entzündungstemperatur, welche ermittelt wurde, wenn wir annahmen, daß der Versuch von der Temperatur des Arbeitsraumes ausging. Diese Methode, das Problem zu behandeln, ist statthaft, da der einzige während der Dauer eines Experimentes veränderliche Faktor der Druck ist, welcher aber die Entzündungstemperatur nicht beeinflußt. Auf ähnliche Weise kann man durch Einteilung eines einzelnen Experimentes in eine unendliche Reihe besonderer Versuche, in denen T_1 (die Anfangstemperatur) der Reihe nach um einen geringen Bruchteil gesteigert wird, annehmen, daß die Anfangstemperaturen aller der Gasgemische von der gewöhnlichen bis zur Entzündungstemperatur variieren. Der Einfluß des Gasdruckes in irgend einem Gemisch auf die Entzündungstemperatur dieses Gemisches ist so gering, wenn er überhaupt existiert, daß er empirisch nicht zu ermitteln ist. (Dies bezieht sich natürlich nur direkt auf die hohen Druckverhältnisse, unter denen die

Entzündungstemperaturen bestimmt wurden. Die theoretische Seite wird jedoch später zur Besprechung gelangen.)

Mögliche Fehlerquellen.

Die Besprechung der möglichen Fehlerquellen wendet zunächst unsere Aufmerksamkeit der Berechnungsmethode zu, ob es nämlich zulässig ist, für den k -Wert zwischen der gewöhnlichen Temperatur und der Entzündungstemperatur 1,4 anzunehmen. Die früher über diesen Gegenstand angestellten Versuche zeigten eine bedeutende Verkleinerung des k -Wertes bei steigender Temperatur. Neuere Arbeiten hingegen, besonders die von Kalähne¹⁾, weisen ein anderes Resultat auf. Kalähne fand, indem er das Verhalten der Luft mittelst der Resonanzmethode untersuchte, daß bei 723° (450° C.) keine Verminderung von k beobachtet werden konnte und daß bei 1173° (900° C.) $k = 1,39$ war. Die Abnahme war so gering, daß nur die genauesten Messungen dieselbe nachwiesen. In neuerer Zeit sind keine Untersuchungen über Wasserstoff und Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen gemacht worden, aber die für Luft erlangten Resultate können zweifelsohne auch auf jene angewendet werden. Es scheint also, daß k für die hier benutzten Temperaturen zwischen einem Werte von etwas mehr als 1,40 und einem von 1,395 schwankt. Vermehrung des Druckes erhöht jedoch den Wert von k ein wenig, so daß 1,4 weniger als 0,1 Proz. von dem wahren in dieser Untersuchung verwandten Wert von k abweicht. Die für Wasserdampf benötigte Korrektur ist schon besprochen und in der Bestimmung der Endresultate in Betracht gezogen worden. Die Entzündungstemperaturen werden alle in demselben Maße dadurch modifiziert.

Bei den in diesen Versuchen verwandten Kompressionen ist immer eine Möglichkeit vorhanden, daß bei der Abwärtsbewegung des Kolbens Kompressions- und Reflexionswellen gebildet werden.²⁾ Diese Wellen würden eine höhere Temperatur des Gemisches ergeben, als die nach der gewöhnlichen

1) A. Kalähne, Ann. d. Phys. 11. p. 225. 1903.

2) Auf die Möglichkeit dieses sowie auch des folgenden Fehlers wurde Schreiber dieses auch von Prof. E. Jouguet aufmerksam gemacht.

adiabatischen Formel berechnete. Es gibt keine Gleichung, welche diese Wellen berücksichtigte, die, falls sie beträchtlich wären, die Resultate ungültig machen würden. Die experimentellen Resultate zeigen jedoch, daß letzteres nicht der Fall ist. Die Anfangshöhe h_1 variierte bei den verschiedenen Gemischen und sogar bei demselben Gemisch. Eine beträchtliche, durch diese Wellen hervorgerufene Wirkung würde bei den verschiedenen Höhen bedeutende Differenzen aufweisen. Die angestellten Versuche zeigen jedoch, daß keine regelmäßigen Differenzen bei den verschiedenen Werten von h_1 beobachtet werden können, so daß diese Wirkung sehr klein sein muß. Wie groß oder klein nun auch der dadurch veranlaßte Fehler sein mag, so bewirkt er jedenfalls eine zu niedrige Ansetzung der berechneten Temperaturen.

Beim Herabfallen des Gewichtes ist die Möglichkeit vorhanden, daß die Explosion nicht genügend Kraft entwickelt, die Abwärtsbewegung des Kolbens sofort zu inhibieren. Es wurde aber gefunden (ausführliche Angabe in Tab. 2), daß das Herabfallen des Gewichtes aus verschiedenen Höhen keinen nennenswerten Unterschied in den Entzündungstemperaturen machte. Es bleibt aber noch die Möglichkeit eines kleinen konstanten Fehlers. Dieser würde dahin führen, die berechnete Temperatur etwas höher als die tatsächlichen Entzündungstemperaturen zu machen, d. h., dieser Fehler würde dem früheren gerade entgegengesetzt sein und ihn so neutralisieren. Diese beiden Fehlerquellen, wenn sie überhaupt bestehen, müssen gering sein und in entgegengesetzten Richtungen ihre Wirkung ausüben, so daß man den Einfluß auf die berechneten Entzündungstemperaturen völlig außer Betracht lassen kann.

Daß keine Wärmestrahlung oder sonstiger Wärmeverlust während der Komprimierung eintritt, ist auch erwiesen, denn die ihrer Größe nach so verschiedenen Apparate ergeben wesentlich dieselben Resultate.

Betrachtung der Resultate.

Wenn in der folgenden Betrachtung der Resultate die Entzündungstemperatur eines Gemisches in mehr als einem Apparat bestimmt wurde, wurde das in den verschiedenen Apparaten erhaltene Durchschnittsresultat gewählt. Es ist

nicht möglich, mit Bestimmtheit anzugeben, daß ein Apparat genauere Resultate ergab als ein anderer, und in jedem Falle wiesen die Resultate so geringe Schwankungen auf, daß irgend eine andere Durchschnittsberechnung keinen erkennbaren Unterschied zeigen würde. Die in Klammern eingeschlossenen Zahlen beziehen sich auf die Tabellen, die eine ausführliche Darstellung der Experimente enthalten.

Tabelle A.
Wasserstoff und Sauerstoff.

	T_z
$4H_2 + O_2$ (1, 4, 11)	878
$2H_2 + O_2$ (2, 5, 9)	813
$H_2 + O_2$ (3, 6, 10)	787
$H_2 + 2O_2$ (7)	803
$H_2 + 4O_2$ (8)	844

Die unten abgebildete Kurve (Fig. 2) zeigt die Entzündungstemperaturen der verschiedenen Wasserstoff- und Sauerstoffgemische.

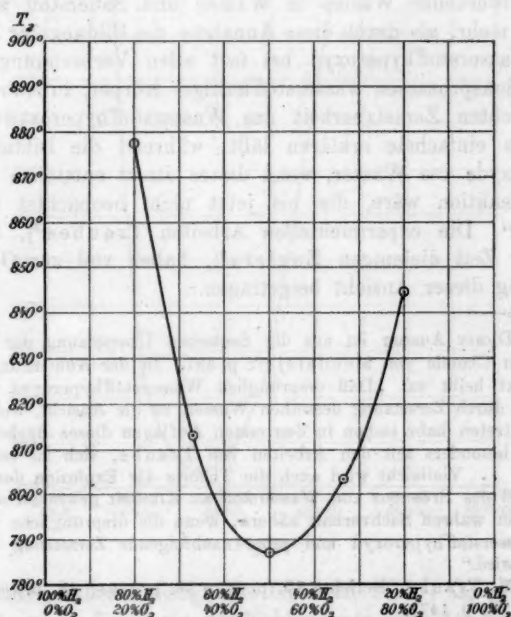


Fig. 2.

Die Entzündungstemperatur des Gemisches $H_2 + O_2$ liegt niedriger als die der anderen Gemische. Dieses Minimum der Temperatur entspricht einem Maximum der Affinität, wie es sich klar aus der Kurve ergibt, in welcher die relativen Wasserstoff- und Sauerstoffvolumina in den verschiedenen Gemischen als Abszissen und die Entzündungstemperaturen als Ordinaten eingetragen sind. Die einfachste Erklärung dafür ist, daß das erste bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff sich entwickelnde Produkt Wasserstoffsuperoxyd ist, das dann permanent bleibt oder sich zersetzt, wobei die Vollständigkeit dieser zweiten Reaktion von den Verhältnissen abhängt. Diese Theorie ist keine neue, aber bisher fehlte ihr der experimentelle Nachweis. Sie wurde zuerst von Mendelejeff aufgestellt¹⁾: . . . „Ebenso kann angenommen werden, daß Wasserstoff mit Sauerstoff sich zunächst (in gleichen Volumen: H_2 und O_2) zu Wasserstoffhyperoxyd verbindet, welches durch die freiwerdende Wärme in Wasser und Sauerstoff zerfällt, um so mehr, als durch diese Annahme die Bildung der Spuren von Wasserstoffhyperoxyd bei fast allen Verbrennungs- und Oxydationsprozessen wasserstoffhaltiger Körper, in Anbetracht der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds, sich auf das einfachste erklären läßt, während die Bildung des Hyperoxyds aus Wasser, wenn dieses direkt entstehen würde, eine Reaktion wäre, die bis jetzt nicht beobachtet werden konnte.“ Die experimentellen Arbeiten Traubes²⁾, und in neuerer Zeit diejenigen Englers³⁾, haben viel zur Geltendmachung dieser Ansicht beigetragen.

1) Dieser Auszug ist aus der deutschen Übersetzung der Grundlagen der Chemie von Mendelejeff p. 337. In der Anmerkung unter dem Text heißt es: „Daß ursprünglich Wasserstoffhyperoxyd entsteht und erst durch Zersetzung desselben Wasser, ist die Ansicht, welche ich stets vertreten habe (schon in den ersten Auflagen dieses Buches), und welche, besonders seit den Arbeiten von Traube, sich zu verbreiten beginnt. . . . Vielleicht wird auch die Theorie der Explosion des Knallgases und des Brennens von Wasserstoff an Klarheit gewinnen und sich mehr dem wahren Sachverhalt nähern, wenn die ursprüngliche Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und seine nachfolgende Zersetzung berücksichtigt wird.“

2) M. Traube, Berichte 15. p. 659; 16. p. 1201; 18. p. 1881; 22. p. 1496; 26. p. 1471.

3) C. Engler u. J. Weissberg, „Vorgänge der Autoxydation“.

Tabelle B.

Kohlenoxyd und Sauerstoff.

	T_1
6 CO + O ₂ (12)	994
4 CO + O ₂ (13)	901
2 CO + O ₂ (14)	874
CO + O ₂ (15, 16)	904

Vermittelst der Kurve (Fig. 3) und durch Extrapolation, wie es in dem punktierten Teile angedeutet ist, können die Entzündungstemperaturen der verschiedenen Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff bestimmt werden.

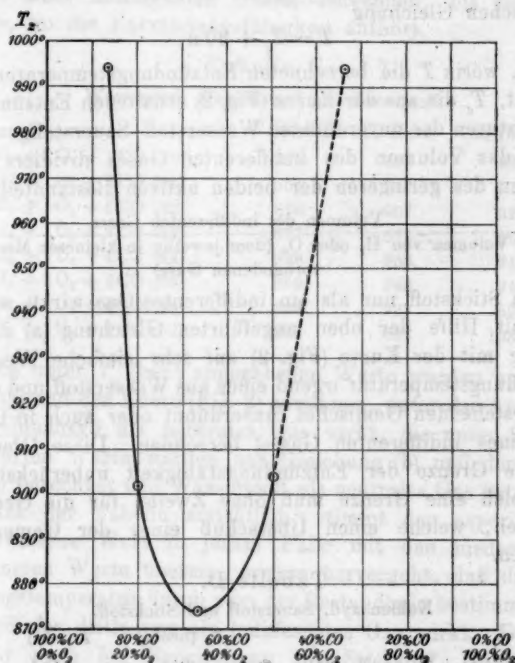


Fig. 3.

Maximalaffinität zeigt das Gemisch 2 CO + O₂. Die Verdoppelung des Volumens des Kohlenoxyds oder des Sauerstoffs

verursacht dieselbe Steigerung in den Entzündungstemperaturen der resultierenden Gemische.

Tabelle C.

Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

	T_2 (beob.)	T (ber.)
$H_2 + O_2 + N_2$ (17)	820	817
$H_2 + O_2 + 2N_2$ (18)	851	847
$H_2 + O_2 + 4N_2$ (19)	910	907
$2H_2 + O_2 + N_2$ (20)	846	843
$2H_2 + O_2 + 4N_2$ (21)	922	933
$H_2 + 2O_2 + N_2$ (22)	837	833
$H_2 + 2O_2 + 4N_2$ (23)	914	923

Die Werte von T (berechnet) werden mit Hilfe der empirischen Gleichung

$$(a) \quad T = T_e + 30n$$

erlangt, worin T die berechneten Entzündungstemperaturen bezeichnet, T_e die aus der Kurve (Fig. 2) erhaltenen Entzündungstemperaturen der unverdünnten Wasserstoff-Sauerstoffgemische, und n das Volumen des indifferenten Gases dividiert durch Volumen des geringeren der beiden aktiven Bestandteile.

$$\left(n = \frac{\text{Volumen des indifferenten Gases}}{\text{Volumen von } H_2 \text{ oder } O_2 \text{ (dem jeweilig in kleineren Mengen vorhandenen Gase)}} \right).$$

Da Stickstoff nur als ein indifferentes Gas wirkt, so kann man mit Hilfe der oben angeführten Gleichung (a) in Verbindung mit der Kurve (Fig. 2) auf sehr einfache Weise die Entzündungstemperatur irgend eines aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Gemisches (unverdünnt oder auch in Gegenwart eines indifferenten Gases) berechnen. Diese Gleichung läßt die Grenze der Entzündungsfähigkeit unberücksichtigt, aber solch eine Grenze muß ohne Zweifel für die Gemische existieren, welche einen Überschuß eines der Gemengteile enthalten.

Tabelle D.

Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff.

	T_2 (beob.)	T (ber.)
$2CO + O_2 + N_2$ (24)	917	914
$2CO + O_2 + 2N_2$ (25)	958	954
$CO + O_2 + N_2$ (26)	979	984
$CO + O_2 + 2N_2$ (27)	1085	1064
$4CO + O_2 + N_2$ (28)	925	921
$4CO + O_2 + 2N_2$ (29)	940	941

Die Werte von T (berechnet) werden mit Hilfe der empirischen Gleichung

$$(b) \quad T = T_c + 80 n'$$

erhalten, in welcher T die berechneten Entzündungstemperaturen bezeichnet, T_c die aus der Kurve (Fig. 3) sich ergebenden Entzündungstemperaturen der Gemische ohne das indifferente Gas, und $n' = \frac{\text{Volumen des indifferenten Gases}}{\text{Volumen des Kohlenoxyds}}$. Mit Zuhilfenahme der Kurve (Fig. 3) und Gleichung (b) kann man die Entzündungstemperaturen irgend eines aus Kohlenoxyd und Sauerstoff bestehenden Gemisches (entweder unverdünnt oder mit Zusatz eines indifferenten Gases) berechnen, bis zu einem Punkte, wo die Entzündungsfähigkeit aufhört.

Tabelle E.

Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff.

	T (beob.)	T_c (ber.)	T_b (ber.)
$H_2 + O_2 + CO$ (30)	812	817	984
$H_2 + O_2 + 2CO$ (31)	851	847	914
$H_2 + O_2 + 4CO$ (32)	898	907	921
$2H_2 + O_2 + 2CO$ (33)	877	873	954
$2H_2 + O_2 + 4CO$ (34)	938	933	941
$H_2 + 2O_2 + 2CO$ (35)	869	863	944
$H_2 + 2O_2 + 4CO$ (36)	888	923	894
$2H_2 + 3O_2 + 2CO$ (37)	825	822	1030

Die unter T_c (ber.) angegebenen Werte wurden aus Gleichung (a) und der Kurve (Fig. 2) gewonnen, unter der Annahme, daß Kohlenoxyd als neutrales Gas wirkt, die unter T_b (ber.) angeführten Werte wurden aus Gleichung (b) und der Kurve (Fig. 3) berechnet und Wasserstoff als neutrales Gas betrachtet. Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmt der experimentell nachgewiesene Wert in jedem Falle mit den niederen der berechneten Werte überein, woraus hervorgeht, daß die Entzündungstemperatur durch zwei der Bestandteile bestimmt wird, während der dritte nur als indifferentes Gas wirkt. Dies gilt offenbar auch bei Beimischung von Stickstoff, Kohlensäure oder irgend einem anderen indifferenten Gase, so daß man zur Berechnung der Entzündungstemperatur irgend eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff und einem indifferenten Gase, nur zuerst die Entzündungstemperatur des

Wasserstoffs und Sauerstoffs zu berechnen braucht, unter der Annahme, daß der übrige Teil des Gemisches indifferent ist (Fig. 2, Gleichung (a)), und dann dasselbe Verfahren bei Kohlenoxyd und Sauerstoff anzuwenden, unter der Annahme, daß die anderen Bestandteile indifferent sind (Fig. 3, Gleichung (b)). Die niedrigere von diesen beiden Temperaturen ist die gewünschte Entzündungstemperatur des Gemisches.

Eine Anzahl Versuche wurden mit Wasserstoff- und Stickstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-, und Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen angestellt, aber in keinem Fall konnte auch nur die leiseste Spur einer unter den beschriebenen Bedingungen stattfindenden Reaktion nachgewiesen werden.

„Producer gas“, welches in Gasmaschinen zur Verwendung kommt, besteht im wesentlichen aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Die in dieser Untersuchung angeführten Resultate zeigen, wie die Entzündungstemperatur irgend eines solchen Gemisches berechnet werden kann. Eine allgemeine Besprechung dieses Teiles der Untersuchung würde, ohne eine große Anzahl von Gasanalysen und einer vollständigen Angabe des Betriebes der Maschine, von geringem Werte sein.

Einige Klarheit dürfte sich durch die hier angeführten Resultate über die Ursachen von Grubenexplosionen verbreiten lassen.

Theoretische Betrachtungen.

Betrachten wir eine bimolekulare Reaktion, welche in einem homogenen gasförmigen Systeme vor sich geht. Es sei r ein bestimmtes Volumen des Gemisches bei der Entzündungstemperatur, x der Volumteil eines der Bestandteile, y der Volumteil des anderen ($x + y = r$). Wenn dann v die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Entzündungstemperatur bezeichnet, und k die entsprechende Geschwindigkeitskonstante, so ergibt sich:

$$v = kxy = kx(r - x),$$

$$\frac{dv}{dx} = -kx + k(r - x) = 0, \quad x = \frac{r}{2} \quad \text{und} \quad y = \frac{r}{2};$$

oder, damit die Geschwindigkeit bei der Entzündungstemperatur ein Maximum sei, müssen die beiden Bestandteile in gleichen Volumen oder Volumteilen vorhanden sein. Die Maximal-

reaktionsgeschwindigkeit stimmt offenbar mit der größten Affinität überein, oder mit der niedrigsten Entzündungstemperatur eines Gemisches, das aus diesen beiden Gemengteilen besteht. Umgekehrt, wenn ein Gemisch zweier Gase die niedrigste Entzündungstemperatur bei gleichen Volumen aufweist, so muß die Reaktion zwischen denselben bimolekular sein. Die niedrigste Entzündungstemperatur bei Sauerstoff-Wasserstoffgemischen wurde für das Gemisch festgestellt, welches gleiche Volumina der zwei Gase enthielt. Die Reaktion zwischen denselben ist daher eine der zweiten Ordnung. Bodenstein¹⁾ maß direkt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoff und Sauerstoff und kam zu dem Schlusse, daß sie trimolekular sei. Rowe²⁾ dagegen fand bei Nachrechnung von Bodensteins Resultaten, daß die Konstante ebensowohl für eine bimolekulare als für eine trimolekulare stimmt. Er nimmt jedoch an, da Wasserstoffsuperoxyd sich mit großer Schnelligkeit bei höheren Temperaturen zersetzt³⁾, daß es überhaupt nicht gebildet werden kann, und daß die Reaktion daher trimolekular ist. Die aus der Bestimmung der Entzündungstemperaturen der verschiedenen Wasserstoff-Sauerstoffgemische sich ergebenden Resultate beweisen, daß die Reaktion bimolekular sein muß, und daß Wasserstoffsuperoxyd das zuerst gebildete Produkt ist, wenn es sich auch sofort wieder zersetzt.

Die Entzündungstemperatur entspricht einer gewissen Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn ein indifferentes Gas hinzukommt, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den beiden Gasen bei der ursprünglichen Entzündungstemperatur geringer, und eine höhere Temperatur ist erforderlich, die nötige Geschwindigkeit zu erreichen und die Entzündung herbeizuführen.

Bei der eben betrachteten bimolekularen Reaktion ergibt sich:

$$v = kx(r - x),$$

oder bei gleichen Volumen der Gase

$$x = \frac{r}{2} \quad \text{und} \quad v = \frac{kr^2}{4}.$$

1) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 29. p. 665.

2) A. W. Rowe, Zeitschr. f. physik. Chem. 59. p. 41.

3) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 46. p. 720.

Nehmen wir das Vorhandensein eines indifferenten Gases an, das ein Drittel des Volumens r einnimmt, so folgt:

$$x_1 + y_1 = \frac{2r}{3},$$

und für die Maximalgeschwindigkeit v_1 ,

$$x_1 = y_1 = \frac{r}{3},$$

und folglich

$$v_1 = k_1 x_1 y_1 = k_1 x_1 \left(\frac{2r}{3} - x_1 \right).$$

Bei der Entzündungstemperatur eines Gemisches, das kein indifferentes Gas enthält, ist

$$k_1 = k \quad \text{und} \quad v_1 = \frac{k r^2}{9},$$

oder die Reaktionsgeschwindigkeit des mit einem indifferenten Gase verdünnten Gemisches ist ein $\frac{4}{9}$ tel, da

$$\left(\frac{v_1}{v} = \frac{\frac{k r^2}{9}}{\frac{k r^2}{4}} = \frac{4}{9} \right)$$

der Reaktionsgeschwindigkeit des unverdünnten Gemisches bei der Entzündungstemperatur des letzteren. Um die Geschwindigkeit des ersteren zu erhöhen, bis die Geschwindigkeit des letzteren (oder Entzündung) erreicht ist, erfordert eine Steigerung der Temperatur. Experimentell wurde nachgewiesen, daß diese 30° beträgt (Gleichung (a)). Ein Steigen der Temperatur dieses Gemisches von 10° vergrößert die Reaktionsgeschwindigkeit um $\sqrt[3]{\frac{2}{3}}$, oder der Geschwindigkeitskoeffizient ist gleich 1,31 zwischen den Grenzpunkten 787 und 820° (den Entzündungstemperaturen der Gemische $H_2 + O_2$ und $H_2 + O_2 + N_2$).

Ferner sind noch die Druckverhältnisse zu besprechen. Wenn man die von Hrn. Nernst entwickelten theoretischen Ansichten¹⁾ beibehält, so würde man erwarten, daß die Entzündungstemperaturen unabhängig vom Drucke wären. Die Werte p_2 in den Tabellen geben aber nur die obere Grenze der Drucke wieder, da eine Undichtigkeit im Zylinder p_1 und

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 28. p. 1519.

folglich auch p_2 erniedrigen. Die Entzündungstemperatur irgend eines Gemisches ist den Tabellen nach unabhängig vom Druck. Beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Gemische wurde der Druckeinfluß außer acht gelassen, da die Drucke im großen einander ungefähr glichen, und nur in wenigen Gemischen große Abweichungen zeigten. Es muß aber betont werden, daß der Einfluß des Druckes, wenn man ihn berücksichtigt, sich darin zeigen würde, daß der Temperaturkoeffizient pro 10° Steigerung etwas kleiner ausfallen würde als angegeben ist.

Kommen wir wieder auf den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit zurück, so ersehen wir aus den folgenden Tabellen einige der berechneten Werte, zusammen mit den Entzündungstemperaturen der Gemische, welche andeuten, innerhalb welcher Temperaturgrenzen diese Werte Geltung behalten:

		Temperatur- koeffizient pro 10° Steigerung	Zwischen den Temperatur- grenzen
$(\text{H}_2 + \text{O}_2$	und $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2)$	1,31	787—820
$(\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	„ $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{N}_2)$	1,21	820—851
$(\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$	„ $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2)$	1,16	851—880 (ca.)
$(\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$	„ $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2)$	1,13	880—910

Der Temperaturkoeffizient verringert sich von 1,31 bei ca. 800° bis zu 1,13 bei ca. 900° . Eine Tabelle der Geschwindigkeitsverhältnisse für eine Reihe von Reaktionen in Abständen von 10° wird von van't Hoff gegeben.¹⁾ Diese Verhältnisse variieren nicht besonders bei verschiedenen Reaktionen und liegen beinahe alle zwischen 2. und 3. bei Temperaturen, die nicht weit von der gewöhnlichen Temperatur entfernt sind. Bei zwei Reaktionen sind jedoch die Verhältnisse auch für höhere Temperaturen angegeben; für die Zersetzung des Phosphins zwischen den Temperaturen 583 und 785° ist das Verhältnis pro 10° Steigerung 1,2, und für die Zersetzung von Arsin zwischen 529 und 640° pro 10° Steigerung 1,23. Diese Temperaturkoeffizienten (oder Verhältnisse)

1) J. H. van't Hoff, Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie 1. p. 225.

sind beinahe genau dieselben wie die bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff gefundenen.

Der Einfluß, welchen die Beimischung eines Überschusses eines der aktiven Bestandteile ausübt, ist nun zu erörtern. Wenn einer dieser Bestandteile (x) in doppelt so großer Quantität als der andere (y) vorkommt, dann ist $x + y = r$; aber $x = 2r/3$ und $y = r/3$ und $v_2 = k_2 xy = (2k_2 r^2)/9$ (da die Reaktion bimolekular ist). Auf die Wasserstoff-Sauerstoffgemische angewandt bei gleichem Volumen der beiden Gase, ergibt sich $v = kr^2/4$, und daher bei derselben Temperatur ($k_2 = k$), $v_2/v = \frac{1}{2}$. Für die Gemische $H_2 + O_2$ und $H_2 + O_2 + N_2$ ist

$$\frac{v_1}{v} = \frac{\frac{k r^2}{9}}{\frac{k r^2}{4}} = \frac{4}{9},$$

wie schon vorhin erwiesen wurde, so daß eine Steigerung von 30° genügt, um die Geschwindigkeit von v_1 zu erhöhen und es v gleich zu machen. Das Verhältnis von v_2/v ist halb so groß als das Verhältnis v_1/v , so daß die halbe Steigerung in der Temperatur genügen sollte, oder 15° , die Geschwindigkeiten auszugleichen. Bei dem Gemisch $4H_2 + O_2$ oder $H_2 + 4O_2$ ist gleicherweise

$$v_3 = k_3 \times \frac{4r}{5} \times \frac{r}{5} = \frac{4k_3 r^2}{25},$$

und wenn $k_3 = k$, so ist $v_3/v = \frac{1}{5}$. Da 15° einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von $\frac{1}{5}$ entspricht, so ist, um einer Erhöhung von $\frac{2}{5}$ zu entsprechen, $15 \times \frac{2/5}{1/5} = 49^\circ$ benötigt. Die berechneten und die experimentell nachgewiesenen Temperaturen sind wie folgt:

	Experimentell nachgewiesen	Berechnet
$H_2 + O_2$	787	
$H_2 + 2O_2$	803	802
$2H_2 + O_2$	813	
$H_2 + 4O_2$	844	836
$4H_2 + O_2$	878	

Die Entzündungstemperaturen der Gemische, die einen Überschuß an Sauerstoff enthalten, stimmen ziemlich genau mit den berechneten Entzündungstemperaturen überein; diejenigen jedoch von Gemischen, in denen Wasserstoff im Über-

schuß vorkommt, zeigen gar keine Übereinstimmung. In der Tat stimmen die einen Überschuß an Wasserstoff enthaltenden Gemische besser überein, wenn man den überschüssigen nicht zur Reaktion mit dem Sauerstoff erforderlichen Wasserstoff als indifferent ansieht, indem dann das Gemisch $H_2 + O_2 + 3H_2$ dem Gemisch $H_2 + O_2 + 3N_2$ usw. entspricht. Man hat gegenwärtig vom theoretischen Standpunkte aus keine Erklärung für dieses abnorme Verhalten des Wasserstoffs.¹⁾ Das einzig Gewisse scheint, daß ein Überschuß von Wasserstoff oder Sauerstoff die Entzündungstemperatur des Gemisches $H_2 + O_2$ gleichmäßig beeinflussen sollte, daß das aber nicht der Fall ist. Aus den experimentellen Versuchen zu schließen, ist diese Regellosigkeit auf den Wasserstoff als Ursache zurückzuführen. Man muß jedoch berücksichtigen, daß das auf rein experimentelle Versuche basierte Verfahren die Entzündungstemperaturen verschiedener Gemische (Fig. 2, Gleichung (a)) zu berechnen, seine Geltung hat, auch wenn die Theorie gegenwärtig nicht genügend entwickelt ist, um die aus den Versuchen sich ergebenden Schlüsse zu bestätigen.

Dasselbe Verfahren kann auch bei einer trimolekularen Reaktion angewandt werden. Da für die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff die experimentellen Daten erhältlich sind, wollen wir nur eine Reaktion betrachten, in welcher zwei Moleküle des einen Bestandteiles mit einem eines anderen reagieren, obgleich das Raisonement natürlich auch bei anderen Fällen gilt. Es sei x die vorhandene Menge der ersteren Substanz und y die der letzteren, indem beide als Bruchteile eines bestimmten Volumens r gemessen werden, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Entzündungstemperatur (k ist bei dieser Temperatur konstant):

$$v = kx^2y = kx^2(r-x),$$

$$\frac{dv}{dx} = 2kx(r-x) - kx^2 = 0 \quad \text{und} \quad x = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{2}{3}r.$$

Die Gleichung $x = 0$ hat keine physikalische Bedeutung, aber bei der Gleichung $x = \frac{2}{3}r$ ist v ein Maximum.

1) Die Ursache hiervon kann nicht auf größere Wärmeausstrahlung aus dem ein großes Volumen Wasserstoff enthaltenden Gemisch zurückgeführt werden, da unter anderen das Gemisch $2H_2 + O_2 + 4N_2$ dasselbe relative Verhalten zeigt.

Eine Substanz muß daher in zweimal so großem Volumen als die andere vorhanden sein, damit die Reaktion mit Maximalgeschwindigkeit in einer trimolekularen Reaktion vor sich gehe, und umgekehrt eine Reaktion, welche bei einer gegebenen Temperatur mit der Maximalgeschwindigkeit vor sich geht, wenn zwei Volumen einer Substanz mit einem einer anderen reagieren, muß eine der dritten Ordnung sein. Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff, bei der sich die Maximalgeschwindigkeit (oder niedrigste Entzündungstemperatur) aus dem Gemisch $2\text{CO} + \text{O}_2$ ergibt, ist trimolekular, und die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, bei der die Maximalgeschwindigkeit nicht aus dem Gemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, sondern aus dem Gemisch $\text{H}_2 + \text{O}_2$ erhellt, kann nicht trimolekular sein.

Der Wert von v für das Gemisch $2\text{CO} + \text{O}_2$ ist bei der Entzündungstemperatur:

$$v = k \times \left(\frac{2r}{3}\right)^3 \times \frac{r}{3} = \frac{4kr^3}{27}.$$

Wenn ein indifferentes Gas beigemischt wird, das ein Viertel des Gesamtvolumens einnimmt, ist die Geschwindigkeit:

$$v_1 = k_1 \times \left(\frac{r}{2}\right)^3 \times \frac{r}{4} = \frac{k_1 r^3}{16},$$

oder bei der Entzündungstemperatur des ersten Gemisches

$$k_1 = k \quad \text{und} \quad \frac{v_1}{v} = \frac{27}{64}.$$

Bei derselben Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches $2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ $\frac{27}{64}$ so groß als die des Gemisches $2\text{CO} + \text{O}_2$. Experimentell (Gleichung (b)) wurde nachgewiesen, daß eine Erhöhung der Temperatur von 40° dieselbe Geschwindigkeit bei dem ersten Gemisch hervorrief als bei dem zweiten, wodurch dann die Entzündung in beiden Fällen erfolgte. Für eine Steigerung von 10° ist daher der Temperaturkoeffizient innerhalb der Grenzwerte der Entzündungstemperaturen dieser Gemische gleich $\sqrt[4]{\frac{27}{64}} = 1,24$. Für andere Gemische wurden die folgenden Werte erhalten:

	Temperatur- koeffizient pro 10° Steigerung	Zwischen den Temperatur- grenzen
$(2\text{CO} + \text{O}_2 \quad \text{und} \quad 2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2)$	1,24	874—917
$(2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \quad \text{„} \quad 2\text{CO} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2)$	1,18	917—958
$(2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \quad \text{„} \quad 2\text{CO} + \text{O}_2 + 3\text{N}_2)$	1,14	958—1000 (ca.)

Der Temperaturkoeffizient schwankt zwischen 1,24 bei ca. 900° und 1,14 bei ca. 1000° , Werte, die denen bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff sich ergebenden ziemlich nahe kommen.

Es wird hier nicht versucht werden, diese Grundsätze auch auf Kohlenoxyd- und Sauerstoffgemische anzuwenden, die einen Überschuß eines der aktiven Bestandteile enthalten, da sich einige offenbar sich widersprechende und unerklärbare Eigentümlichkeiten in den Entzündungstemperaturen dieser Gemische zeigen. Die Entzündungstemperatur des Gemisches $6\text{CO} + \text{O}_2$ z. B. ist 994° , wenn aber ein Teil des Kohlenoxyds durch Stickstoff ersetzt wird, so nimmt die Entzündungstemperatur ab, so daß für das Gemisch $4\text{CO} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$ der Wert 940° gefunden wurde. Ein Überschuß von Kohlenoxyd, der ein bestimmtes Volumen übersteigt, übt eine negative, katalysierende Wirkung aus. Bodenstein und Ohlmer¹⁾ fanden dieselbe Wirkung, wenn sie die Reaktionsgeschwindigkeit an Quarzflächen zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff maßen, wobei ein Überschuß von Kohlenoxyd die Reaktion retardierte. Wie oben gezeigt wurde, scheint Wasserstoff bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff eine ähnliche negative katalysierende Wirkung auszuüben, die aber nicht so stark ausgeprägt ist.

Zusammenfassung.

Die Entzündungstemperaturen von Gemischen aus

Wasserstoff und Sauerstoff,
Kohlenoxyd und Sauerstoff,
Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff,
Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff, und
Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff

wurden vermittelt der „adiabatischen Kompressionsmethode“ bestimmt, und die möglichen Fehlerquellen von allen Gesichtspunkten aus besprochen.

Es wurde gezeigt, wie die Entzündungstemperatur irgend eines Gasgemisches, das Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff und ein indifferentes Gas enthält, berechnet werden kann.

1) M. Bodenstein u. F. Ohlmer, Zeitschr. f. physik. Chem. 53. p. 166.

Es wurde nachgewiesen, daß die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bimolekular ist, und zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff trimolekular.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für eine Temperatursteigerung von 10° wurde berechnet. Derselbe ist gleich 1,81 bei ca. 800° und 1,13 bei ca. 900° für die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, und 1,24 bei ca. 900° und 1,14 bei ca. 1000° für die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Wasserstoffüberschusses und zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff in Gegenwart eines Kohlenoxydüberschusses ist nicht den gewöhnlichen Gesetzen der chemischen Kinetik unterworfen.

New York, Columbia-University, im Juli 1907.

(Eingegangen 25. September 1907.)

**4. „Eine neue Art von Influenzmaschinen
mit allseits in festes Isolationsmaterial ein-
gebetteten Sektoren“;
von H. Wommelsdorf.**

Zweite Mitteilung.

Bis zu der vor kurzem erfolgten Veröffentlichung der neuen „Influenzmaschinen mit eingebetteten Sektoren“¹⁾ sind von der ausführenden Firma im Einklang mit mir die für den Handel bestimmten Typen nunmehr endgültig festgelegt worden. Einige bemerkenswerte Änderungen bzw. Verbesserungen in der äußeren Anordnung derselben veranlassen mich, diese ebenfalls hier zur Kenntnis zu bringen, und zugleich eine weitere Ergänzung bzw. Berichtigung meiner Angaben über die Stromleistung hinzuzufügen:

1. Schaltung der Influenzmaschinen („Erregerschalter“).

Die Selbsterregung der neuen Influenzmaschinen mit eingebetteten Sektoren ist derartig groß, daß dazu — überraschenderweise — unter normalen Verhältnissen die in Fig. 4 der Hauptarbeit dargestellte Metallspitze (nicht etwa eine solche aus einem Halbleiter, wie sie von Holtz angegeben und bisher ausschließlich verwandt wurde) in Verbindung mit dem Stanniolbeleg *d* (vgl. p. 617 der Hauptarbeit) bereits vollständig ausreicht.

Um jedoch auch für außergewöhnlich ungünstige Verhältnisse (z. B. für das Arbeiten in sehr feuchter Luft) eine schnelle Erregung der Maschine unbedingt sicherzustellen, kam ich zu der in Fig. 1 dargestellten, bereits in der Hauptarbeit beschriebenen Schaltung. Sie ist ausgezeichnet durch „Erreger-

1) H. Wommelsdorf, Ann. d. Phys. 23. p. 609. 1907.

schalter“ S (wie ich sie kurz benennen will), durch welche die offenen Konduktoren der Maschine jederzeit mit dem Stanniolbeleg d (Fig. 4 der Hauptarbeit) unter Vermittelung eines mit demselben leitend verbundenen wohlabgerundeten Metallknopfes in Verbindung gebracht werden können. Während des Bestehens dieser Verbindung, im besonderen wenn außerdem der Polarisator die Kollektorkugeln der rotierenden Scheibe direkt berührt ($W = 0$), erfolgt die Selbsterregung der Maschine am schnellsten bzw. sichersten. Nach erfolgter Erregung wird alsdann zur *Erzielung der größten Stromleistung* die leitende Verbindung zwischen Erregerfeldern und Konduktoren durch Umlegen der Schalter S wieder aufgehoben.

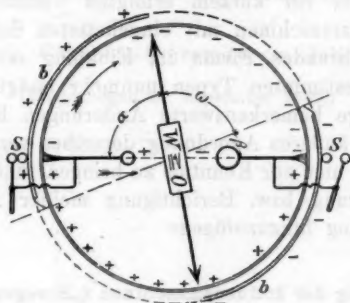


Fig. 1.

Die Schaltung nach Fig. 1 vereinigt somit in ein und derselben Maschine die Vorteile der Felderregung mittels *Spitze* (W. Holtz: Minimum an Verlusten; höchste Gesamtleistung, Verringerung der Bürstenzahl und -abnutzung) mit den Vorzügen der Felderregung mittels *Metallbürsten* (M. Toepler: Maximum der Selbsterregung).

Durch die Schaltung nach Fig. 1 sowie durch die Anwendung eines getrennten Dielektrikums von hoher Dielektrizitätskonstante, im besonderen von Zelluloid, ist das System mit festem Feld derartig verbessert worden, daß es *auch mit luftisolierten Sektoren* (rotierender Scheibe mit aufgeklebten Sektoren und dergl.) bereits Vorzügliches leistet und unter Umständen für technische Zwecke verwandt werden kann.

2. Verfahren und Einrichtung zum Umpolen der Influenzmaschinen.

Für ein bequemes Arbeiten mit Influenzmaschinen, im besonderen in der Röntgentechnik, erscheint es wünschenswert, zu beliebiger Zeit, auch während des Betriebes (z. B. bei falschem Anschluß der Röntgenröhre), einen Polwechsel der Maschine schnell herbeiführen zu können.

Nachdem ich zu diesem Zwecke an einer Maschine den Polarisator derartig hatte anbringen lassen, daß er leicht in

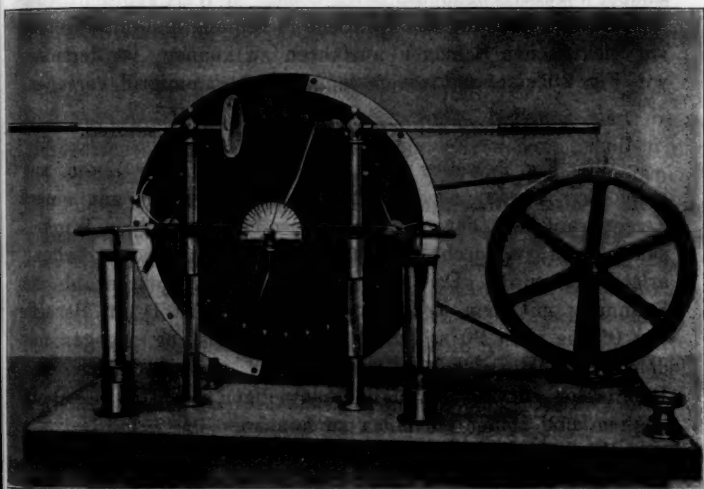


Fig. 2.

alle Stellungen, auch über 90° hinaus, bis auf $\alpha = 180^\circ$ (Fig. 1) gedreht werden konnte, fand ich, daß ein Polwechsel in der Weise leicht und sicher erreicht werden kann, daß während des Betriebes bei eingeschalteten Leidener Flaschen (genügende Kapazität der Elektroden!) der Polarisator ein Stück über die Stellung der Metallspitze S hinaus hin- und zurückgedreht wird, oder mit anderen Worten, daß der Polarisatorwinkel ω vorübergehend auf einen negativen Wert

1) Es empfiehlt sich, das Diagramm der Influenzmaschinen mit festem Feld, wie in Fig. 1 angegeben, in Winkel einzuteilen und den

gebracht wird. Damit die Maschine dabei nicht aus der Erregung fällt, ist es erforderlich, die Stellung gegenüber der Metallspitze schnell zu passieren.

In ähnlicher Weise kann bei Maschinen mit Doppel-drehung ein Polwechsel dadurch herbeigeführt werden, daß der eine Polarisator während des Betriebes über die Stellung des anderen hinaus hin- und zurückgeschwenkt wird, oder mit anderen Worten, daß auch hier der Polarisatorenwinkel, nämlich der Winkel, den die beiden Polarisatoren untereinander bilden, vorübergehend auf einen negativen Wert gebracht wird.

Um die Drehung des Polarisators bequem und ohne Gefahr vor elektrischen Schlägen ausführen zu können, ist derselbe, wie Fig. 2 zeigt, mit einem langen Hartgummigriff versehen.

3. Anordnung der Konduktoren und Polarisatoren.

Wie Fig. 2 weiter zeigt und bereits früher¹⁾ von mir empfohlen wurde, ist der Polarisator außerdem mit einem Zeiger versehen, der sich mit demselben über einer Winkelskala dreht, wodurch das Auffinden der günstigsten Stellung erleichtert wird. Da bei gleichbleibender Tourenzahl die Spannung mit dem Konduktorenwinkel α (Fig. 1) (im Bereich von 0° bis etwa 90°), die höchste Stromleistung dagegen mit dem Polarisatorwinkel ω zunimmt, ist es erforderlich, den Polarisator zur Erreichung der jeweiligen höchsten Leistung bequem und sicher einstellen zu können.

Wird der Polarisator zunächst unter einem Konduktorenwinkel α von etwa 80° eingestellt und sodann allmählich in die in Fig. 1 erkennbare bevorzugte Stellung zurückgedreht, so nimmt die Stromleistung — einen Schließungskreis von genügend geringem Widerstand (etwa 10^4 Ohm) vorausgesetzt — langsam um etwa 12 Proz. ab; dagegen hat die erreichbare Entladespannung (Funkenlänge) erheblich zugenommen. Bei noch weiterer Verkleinerung des Polarisatorwinkels ω geht die Stromleistung schnell bis auf Null zurück, bis endlich in

Winkel ω mit Polarisatorwinkel, den Winkel α mit Konduktorenwinkel und den Winkel β mit Erregerwinkel zu bezeichnen, analog meiner früher für das System mit Doppeldrehung vorgeschlagenen Winkelenennung, Ann. d. Phys. 15. p. 843 und 847. 1904.

1) H. Wommelsdorf, Ann. d. Phys. 15. p. 845. 1904.

einer Stellung des Polarisators gegenüber der Metallspitze S ($\omega = 0^\circ$) die Maschine nahezu oder gänzlich unerregt bleibt, so daß der Polarisator in dieser Stellung (bzw. auch bei schwacher Erregung in unmittelbarer Nähe derselben) zugleich als Ausschalter benutzt werden kann.

Wie ferner aus Fig. 2 ersichtlich ist, werden die Maschinen mit wagerecht verschiebbaren Elektroden ausgerüstet. Zur Erleichterung des praktischen Arbeitens mit ihnen sind die Konduktoren außerdem mit je einer Vorschaltetfunkenstrecke sowie mit einem oder zwei Paar leicht ausschaltbarer Leidener Flaschen versehen.

4. Einfluß des Scheibenabstandes.

Zur Erzielung einer möglichst großen Leistung sind die Influenzmaschinen mit verhältnismäßig sehr dicken Scheiben¹⁾ ausgerüstet. Infolgedessen ist der Einfluß des Scheibenabstandes, der — wie ich bereits mitgeteilt¹⁾ habe — mit zunehmender Scheibendicke geringer wird und überhaupt bei dem System mit festem Feld nicht von jener Bedeutung ist, wie bei dem mit Doppeldrehung, nur gering, im besonderen da außerdem die Metallspitze zwischen den Scheiben den Einfluß des Abstandes noch weiter verschleiert. Immerhin ist die Erregerscheibe so angeordnet, daß ihr Abstand von der rotierenden Scheibe leicht verändert bzw. genau eingestellt werden kann.

Um den Einfluß des Scheibenabstandes genauer zu studieren, ist es natürlich erforderlich, den Einfluß der Metallspitzen ganz zu eliminieren (z. B. in bekannter Weise durch Ersatz derselben durch an Bügeln befestigte, auf den Kollektorknöpfen schleifende Bürsten).

5. Vergleichende Messungen der Stromleistung.

a) *Praktischer Vergleich mit anderen technischen Influenzmaschinen.* Um den praktischen Wert der neuen Maschinen voll zu würdigen, ist es erforderlich, bei Vergleichen hinsichtlich der Stromleistung sich nur auf solche Arten von Influenz-

1) H. Wommelsdorf, Ann. d. Phys. 23. p. 601. 1907; vgl. Resultat 1, 2, 3 und 5 a.

maschinen zu beschränken, die wie jene ebenfalls *praktisch anwendbar* sind, d. h. die als *technische* Influenzmaschinen angesprochen werden können.

Als solche kamen *bisher* lediglich die Influenzmaschinen mit Doppeldrehung (Holtz zweiter Art, Musaeus, Wimschurst¹⁾) mit *genügend starker* Sektorenarmierung in Betracht. *Keinesfalls* konnten *seither* die Influenzmaschinen mit festem Feld (Holtz erster Art, Toepler²⁾) als technisch brauchbare — gar für die Röntgentechnik, Funkentelegraphie usw. anwendbare — Influenzmaschinen angesehen werden, im besonderen *da sie nur unter bestimmten Voraussetzungen, nämlich bei trockenem Wetter, in Gang zu bringen sind, ferner gegen Polwechsel, vorübergehendes plötzliches Versagen usw. nicht sicher sind.*

Durch die allseitige Einbettung der Sektoren, die Schaltung nach Fig. 1 sowie durch die Einführung des Zelluloid-dielektrikums ist nun das konstruktiv einfachere System mit *festem Feld* derartig verbessert worden, daß es hinsichtlich der technischen Anwendbarkeit das System mit *Doppeldrehung* und *luftisolierten Sektoren* noch übertrifft.

Bei einem praktischen Vergleich der Stromleistung dieser beiden Systeme — unter Annahme der höchsten in jedem Falle technisch zulässigen Tourenzahl — zeigt sich nun, daß die neuen Maschinen bei gleichem Scheibendurchmesser und Spannung reichlich die *doppelte* Stromleistung gegenüber *einfachen*, bzw. pro Scheibe die *acht- bis zehnfache* Stromstärke gegenüber *mehrplattigen* Konstruktionen der alten Maschinen mit Doppeldrehung liefern, ferner daß sie einen *ganz erheblich besseren Wirkungsgrad* besitzen.

Der Grund für diese enorme Mehrleistung im letzteren Falle, nämlich gegenüber den *technischen* Mehrfachmaschinen, liegt selbstverständlich nur zum geringsten Teil an den Scheiben selbst; diese Maschinen können vielmehr infolge der ungünstigen Lagerung (auf unzulässig langer Achse), ferner wegen

1) W. Holtz, Pogg. Ann. 130. p. 128 u. 168. 1867; W. Musaeus, Pogg. Ann. 143. p. 285. 1871; zur Zeit fast allgemein, jedoch mit Unrecht, nach Wimschurst benannt; vgl. darüber W. Holtz, Zentralblatt für Elektrotechnik p. 683. 1883!

2) W. Holtz, Pogg. Ann. 126. p. 157. 1865 u. 136. p. 171. 1869; M. Toepler, Pogg. Ann. 125. p. 469. 1865 u. 130. p. 518. 1867.

des Einzelantriebes jeder einzelnen Scheibe in entgegengesetzter Richtung usw. nur mit sehr geringer Tourenzahl laufen, da anderenfalls die Maschine gefährdet würde.

So kommt es denn auch, daß für jene technischen Mehrfachmaschinen (mit Doppeldrehung) eine Stromstärke von ca. 150 Mikroampere praktisch die Grenze alles Erreichbaren (16 Scheiben von 55 cm Durchmesser) darstellt. Dagegen liefert eine der neuen Doppelmaschinen von nur drei Scheiben derselben Größe bereits 350 Mikroampere, mithin rein praktisch pro Scheibe etwa das Zehnfache.

Aus diesen Gesichtspunkten heraus resultiert vornehmlich die Überlegenheit sowie auch die praktische Anwendbarkeit der neuen Influenzmaschinen für Gebiete, die — wie die Röntgentechnik — bisher ganz oder fast ausschließlich den Influenzmaschinen verschlossen waren.

An die Doppelinfluenzmaschinen dieser Art schließen sich weiterhin für noch größere Stromleistungen die Kondensatormaschinen¹⁾ an, mit denen bei Verwendung der neuen Scheiben mit eingebetteten Sektoren und Zwischenschicht nicht annähernd bisher erreichte Leistungen von 5000 Mikroampere und mehr erzielt werden können.

b) *Allgemeine vergleichende Strommessungen.* Weniger leicht ist es, für genauere wissenschaftliche Zwecke auf gleicher Basis in Maschinen gleichen Systems die Scheiben mit eingebetteten Sektoren allgemein mit solchen nach Holtz-Toepler (Wimshurst) mit luftisolierten Sektoren hinsichtlich der Stromleistung einwandfrei zu vergleichen.

Hierzu ist zu beachten, daß bei Scheiben mit luftisolierten Sektoren die Stromleistung innerhalb weiter Grenzen von der Größe und Zahl der Sektoren abhängig ist, so daß also eine derartig kurze Angabe, wie ich sie in der Hauptarbeit hinsichtlich der Mehrleistung gegeben habe, nur als ein ungefährender vorläufiger Anhalt angesehen werden kann. Ferner ist für einen einwandfreien Vergleich erforderlich, daß das Scheibenmaterial hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante, der Dicke, der Isolierfähigkeit und Oberflächenbeschaffenheit auf gleiche Grundlage gebracht wird. Ich behalte mir vor, sobald es mir gelungen

1) H. Wommelsdorf, Ann. d. Phys. 9. p. 651. 1902.

ist, hierin übereinstimmende Scheiben zu erlangen, genauere Vergleiche anzustellen. Vorläufig mag es als Anhalt dienen, daß in einer Maschine mit Doppeldrehung und einer Sektorenbeklebung, wie sie zurzeit im Handel vorherrscht, die Mehrleistung der Scheiben mit eingebetteten Sektoren bei kleinen Entladespannungen ca. 75—100 Proz., bei den größten etwa 50 Proz. betrug, ferner daß die Mehrleistung bei Verwendung von nur einer Scheibe (System mit festem Feld) mit eingebetteten Sektoren erheblich geringer (etwa 25 Proz.) ist.

Aus ähnlichen Gründen, nämlich wegen der Verschiedenheit in der Armierung bei luftisolierten Sektoren und der daraus resultierenden großen Verschiedenheit des Funktionierens und der Stromlieferung, kann ich den Schlußsatz von Resultat 5 der Hauptarbeit, daß die Mehrleistung der neuen Maschinen um so größer ist, je kleiner die jeweilige Entladespannung ist, in dieser allgemeinen Form nicht aufrecht erhalten. Dieses gilt vielmehr nur für Maschinen mit bestimmter Sektorenarmierung, wie sie z. B. bei der oben genannten Maschine mit Doppeldrehung ausgeführt war und zurzeit im Handel vorherrscht.

Durch dieses Kapitel (5a und 5b) wird meine vorläufige kurze Mitteilung in der Hauptarbeit p. 623 und 624 über die Mehrleistung der neuen Scheiben bzw. Maschinen mit eingebetteten Sektoren gegenüber solchen mit luftisolierten Sektoren aufgehoben und durch ausführlichere Angaben ergänzt bzw. richtig gestellt.

6. Absolute Messungen.

Zum Schlusse dieser Arbeit lasse ich noch einige Angaben über die absoluten Werte von Strom und Spannung der neuen Influenzmaschinen in technischen Maßeinheiten folgen. Ich bemerke dazu, daß die maximale Entladespannung nach einer von M. Toepler¹⁾ angegebenen Methode, dagegen die maximale Stromstärke auf elektromagnetischem Wege in einem Schließungskreise von etwa 10^4 Ohm bei einem großen Polarisatorwinkel (vgl. Kapitel 3!) und der vorgeschriebenen, technisch noch zulässigen Tourenzahl bestimmt wurde. Von der aus-

1) M. Toepler, Ann. d. Phys. 10. p. 780. 1908.

führenden Firma waren mir zu diesem Zwecke eine größere Anzahl für den Handel bestimmter Maschinen mit eingebetteten Sektoren zur Verfügung gestellt worden.

a) *Einfachmaschinen* (eine feste und eine rotierende Scheibe).

Durchmesser der rotierenden Scheibe in cm	Maximale Stromstärke in Mikro- ampere etwa	Maximale Spannung in Volt
25	60	75 000 bis 85 000
35	100	95 000 „ 105 000
45	140	115 000 „ 132 000
55	175	135 000 „ 150 000

b) *Doppelmaschinen* (eine feste und zwei rotierende Scheiben).

45	280	12 000 bis 135 000
55	350	140 000 „ 155 000

(Eingegangen 26. September 1907.)

**5. Bestimmung
absoluter Werte von Magnetisierungszahlen,
insbesondere für Kristalle;
von W. Voigt und S. Kinoshita.**

(Aus den Nachr. der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Math.-physik. Kl. 1907.)

Einleitung. Die Bestimmung absoluter Werte von Magnetisierungszahlen für Kristalle ist nur in wenigen Fällen überhaupt in Angriff genommen worden und die hier erhaltenen Resultate ermangeln der Sicherheit. Am zuverlässigsten erscheinen noch die Werte für Kalkspat, die sich aus den Messungen Tyndalls¹⁾ über das *Verhältnis* und denjenigen der Herren Stenger²⁾ und König³⁾ über die *Differenz* der Hauptmagnetisierungszahlen dieses Mineralen berechnen; aber die Tyndallschen Beobachtungen sind wohl mehr orientierend, als definitiv festlegend, und die sehr sorgfältigen Untersuchungen von Stenger und König weichen in ihren Endresultaten auffällig voneinander ab. So kann man auch für dies eine Mineral nur *ungefähre* absolute Werte angeben.

Bezeichnet man die Magnetisierungszahlen (Suszeptibilitäten) für die Richtungen normal und parallel zur kristallographischen Hauptachse mit k_1 und k_3 und bevorzugt die Königsche Zahl $k_3 - k_1 = -1,135 \cdot 10^{-7}$ vor der Stengerschen, so ergibt deren Kombination mit dem Resultat Tyndalls, das $k_1 : k_3 = 91 : 100$ liefert, die Endwerte

$$k_1 = -11,1 \cdot 10^{-7}, \quad k_3 = -12,2 \cdot 10^{-7}.$$

Aus dem Stengerschen Resultat $k_3 - k_1 = -0,85 \cdot 10^{-7}$ würde dagegen folgen

$$k_1 = -8,6 \cdot 10^{-7}, \quad k_3 = -9,4 \cdot 10^{-7}.$$

1) J. Tyndall, Phil. Mag. (4) 2. p. 174. 1851; Pogg. Ann. 83. p. 397. 1851.

2) Fr. Stenger, Wied. Ann. 20. p. 304. 1888; 35. p. 331. 1888.

3) W. König, Wied. Ann. 31. p. 273. 1881.

Eine direkte Bestimmung der Größen k_1 und k_2 für Kalkspat und Wismut hat nach einer von Rowland ausgearbeiteten Methode Hr. Jacques versucht.¹⁾ Bei dieser Methode wurde das Feld zwischen den Polen eines Magneten als von rotatorischer Symmetrie dadurch nach seiner Gesetzmäßigkeit untersucht, daß die Feldstärke längs seiner Achse mit einer Induktionsspirale bestimmt und aus ihr nach den allgemeinen Gesetzen des Potentials die Feldstärke in einem größeren Bereich um die Achse berechnet wurde. In diesem nunmehr bekannten Felde brachte man dann Stäbchen aus den zu untersuchenden Kristallen zu Schwingungen um eine vertikale Achse und bestimmte deren Schwingungsdauern bei geeigneten Orientierungen.

Die Darstellung des Feldes erforderte die Bestimmung einer sehr erheblichen Zahl von Konstanten der Kugelfunktionenreihe und die Berechnung der auf die Kristallstäbchen ausgeübten Wirkung (bei der übrigens deren Querschnitt als unendlich klein behandelt ist) kann daher keine große Genauigkeit erreicht haben; aber diese Umstände erklären in keiner Weise die enormen Abweichungen, welche die von Jacques nach der Rowlandschen Methode für Kalkspat erhaltenen Zahlen

$$k_1 = -40 \cdot 10^{-9}, \quad k_2 = -37 \cdot 10^{-9}$$

von den oben angegebenen unterscheiden. In der Tat hat Rowland später²⁾ die erhaltenen Resultate als durch einen Fehler entsteht preisgegeben. Hr. König³⁾ hält für denkbar, daß der Fehler das Verhältnis beider Parameter nicht stellt, muß aber dann, um die Zahlen benutzen zu können, noch die weitere Annahme machen, daß die Zahlenwerte k_1 und k_2 vertauscht sind, um ein Resultat zu erhalten, das mit seinen und Tyndalls Zahlen einigermaßen vereinbar ist.

Dieser unbefriedigende Zustand unserer Kenntnisse über absolute Werte der Magnetisierungszahlen der Kristalle (wie auch anderer schwach para- oder diamagnetischer Körper)

1) H. A. Rowland, Amer. Journ. of Science (3) 18. p. 360. 1879; Phys. Papers p. 184.

2) A. v. Ettinghausen, Wied. Ann. 17. p. 274 Anm. 1882.

3) W. König, l. c. p. 300.

legte den Versuch nahe, die Lücke auszufüllen. Im nachstehenden ist über eine erste Beobachtungsreihe berichtet, die unter Benutzung einer der Tyndallschen einigermaßen verwandten Anordnung (die indessen die Ableitung nicht nur von relativen, sondern von absoluten Werten gestattete) von uns durchgeführt ist. Es wurden dabei außer einigen Jenenser Gläsern mehrere gerade verfügbare Kristalle verschiedener Systeme beobachtet. Die Messungen sind fast alle von Kinoshita ausgeführt. Da die von uns benutzte Methode außerordentlich wenig Material erfordert und sich dabei als recht genau erwiesen hat, so soll sie demnächst auf eine größere Reihe von Körpern angewendet werden. Ein vorläufiger Abschluß gebot sich dadurch, daß Kinoshita demnächst Göttingen verläßt.

Der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften hier sind wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Theorie der Beobachtungsmethode. Legen wir die Koordinatenrichtungen in die Hauptmagnetisierungsachsen des Kristalles und bezeichnen die Feldkomponenten mit A, B, C , die Magnetisierungszahl der Luft mit k_0 , während wir k_1, k_2, k_3 für die Hauptmagnetisierungszahlen des Kristalles beibehalten, so ergibt sich für die Energie des Kristallpräparates im Magnetfelde bekanntlich der Ausdruck

$$(1) \quad E = -\frac{1}{2} \int ((k_1 - k_0) A^2 + (k_2 - k_0) B^2 + (k_3 - k_0) C^2) dv,$$

das Integral über das Volumen v des Präparates erstreckt. Wird der Mittelwert von A^2, \dots innerhalb des Kristalles durch \bar{A}^2, \dots bezeichnet, so haben wir auch

$$(2) \quad E = -\frac{v}{2} [(k_1 - k_0) \bar{A}^2 + (k_2 - k_0) \bar{B}^2 + (k_3 - k_0) \bar{C}^2].$$

Die Kraft S , die das Präparat sich selbst parallel in irgend einer Richtung s zu verschieben sucht, ist durch

$$(3) \quad S = -\frac{dE}{ds}$$

gegeben; ihr entgegengesetzt gleich ist die Kraft, welche erforderlich ist, um das Präparat an seiner Stelle zu halten.

Diese Kräfte bestimmen sich durch die lokalen Änderungen von A^2 , B^2 , C^2 , und es wird offenbar auf die Genauigkeit der Resultate günstig einwirken, wenn man die *Methode der Feldbestimmung so einrichtet, daß sie direkt A^2 , ... für diejenigen Räume liefert, die nachher von dem im Gleichgewicht gehaltenen Kristallpräparat eingenommen werden.*

Hierzu ist die von Rowland angewendete Induktionsspirale nicht geeignet, auch wenn man ihre Form vollständig mit derjenigen der Präparate in Übereinstimmung setzen wollte, denn sie ergibt A , B , C , d. h. die Mittelwerte der Feldkomponenten *selbst*, aus denen die gewünschten A^2 , B^2 , C^2 als Funktionen des Ortes nur umständlich und ungenau folgen. Dagegen leistet die Widerstandsänderung einer Wismutspirale vollständig das Gewünschte; denn diese Änderung ist nach den Symmetrieverhältnissen notwendig eine Funktion des Quadrates der Feldstärke, wenn auch die bekannten Eichungskurven der im Handel erhältlichen Wismutspiralen auf dem größten Teil ihres Verlaufes von Geraden nur wenig abweichen.

Diese Überlegungen leiten zu der folgenden Anordnung der Messungen, die sich auf das beste bewährt hat. Die Äquatorialebene $\bar{a}\bar{a}$ des Feldes eines Elektromagneten wird von den Kraftlinien normal geschnitten. Das Gesetz, dem der Mittelwert des Quadrates der Feldstärke \bar{B}^2 für eine kleine Kreisfläche der Äquatorialebene längs eines Radiusvektors s der Äquatorialebene des Magnetfeldes folgt, läßt sich mit einer Wismutspirale bestimmen. Ist dies geschehen, so wird in irgend eine Position der Spirale eine kreisförmige Kristallplatte von mit der Spirale nahe übereinstimmender Größe gebracht; dieselbe erleidet im Felde eine translatorische Kraft parallel $\pm s$, und Gegenstand der Messung ist die Kraft, die erforderlich ist, um die Kristallplatte bei Erregung des Feldes in ihrer Position zu erhalten. In den drei Hauptfällen, daß die Platte normal zur ersten, zweiten, dritten Hauptmagnetisierungsachse des Kristalles geschliffen ist, ergeben sich für die nötigen Kräfte die Werte

$$(4) \quad S_h = \frac{v}{2} (k_h - k_0) \frac{d \bar{B}^2}{d s}, \quad h = 1, 2, 3.$$

Die eigentümliche Anordnung, die auf den Kristall ausgeübte Kraft *normal* zu den Kraftlinien des Feldes in Aktion

treten zu lassen, ist zum Teil durch die Eigenschaft der Wismutspirale bedingt, in der Position normal zu den Kraftlinien die kleinste magnetische Selbstinfluenz zu besitzen und demgemäß die sichersten Beobachtungen zu gestatten. Daß dabei die magnetischen Qualitäten in der Richtung der geäußerten Kraft, d. h. parallel zu s , gar nicht ins Spiel treten, wurde durch eine besondere Beobachtung gezeigt. Eine Platte Kalkspat, parallel der Hauptachse geschliffen, wurde einmal mit der Hauptachse, sodann mit dem dazu normalen Durchmesser in die Richtung von s gebracht; sie erfuhr in diesen beiden Positionen seitens des Feldes genau die gleiche Kraft.

Die Messungen zerfallen nach dem Gesagten in zwei Teile: die Auswertung von R^2 längs eines Radius s der Äquatorebene des Feldes und die Messung der von dem Felde auf die Kristallplatte ausgeübten Kraft.

Die Bestimmung des Gesetzes von R^2 . Die benutzte Wismutspirale war von Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. geliefert und hatte einen Durchmesser von 5 mm. Die ihr beigegebene Graduierungskurve gestattet bei kleinen Feldstärken überhaupt keine sehr genauen Ablesungen, und da zudem der Gesamtwiderstand der Spirale (vielleicht infolge einer zeitlichen Änderung des Materiales) merklich von dem von der Fabrik angegebenen Werte abwich, so war es nötig, die Spirale für kleine Feldstärken zu eichen.

Diese Eichung geschah durch Ausmessung verschiedener Magnetfelder mittels der Spiralen und Auswertung derselben Felder durch die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in einer hineingebrachten Quarzplatte. Das Quarzpräparat war in bekannter Weise aus einer rechts und einer links drehenden Platte, normal zur Hauptachse geschliffen, zusammengesetzt und maß rund 11,5 mm Dicke. Die beiden Platten waren durch eine nur etwa 0,01 mm dicke Schicht von Kanadabalsam verbunden, deren Wirkung auf die magnetische Drehung nicht besonders in Rechnung gesetzt zu werden brauchte. Der Einfluß der Reflexion an den beiden Endflächen auf die Drehung wurde in Rechnung gezogen.

Nach Ausführung der optischen Messungen wurde das Quarzpräparat beseitigt und die Widerstandsänderung der Wismutspirale an dem Orte der Mittelfläche und der beiden

Endflächen des Quarzes bestimmt. Die Beobachtungen wurden durch eine parabolische Kurve verbunden, woraus sich dann die mittlere Widerstandsänderung innerhalb des benutzten Feldteiles bestimmen ließ. Die Kombination dieses Resultates mit der Größe der mittleren Feldstärke, welche die optischen Beobachtungen lieferten, ergab die gesuchte Graduierung.

Allerdings dient hier ein in der Feldstärke *lineäres* Phänomen (die magnetische Drehung) zur Graduierung der Wismutspirale, und das würde die auf p. 495 hervorgehobenen Vorzüge der Beobachtungsmethode einigermaßen aufheben, wenn es sich bei der Graduierung wirklich um erhebliche Änderungen der Stärke des Feldes innerhalb der Spirale zwischen ihren verschiedenen Positionen handelte. Dies ist aber nicht der Fall. Da die Feldstärke in der Achse des Feldes ein Maximum oder Minimum hat, so sind ihre Variationen innerhalb des Bereiches der (senkrecht zur Achse gestellten) Spirale als von zweiter Ordnung zu betrachten, und auch längs der Achse variierte bei den für die Graduierung benutzten Umständen die Feldstärke nur um einige Prozente. Demgemäß darf innerhalb der (bei den Beobachtungen im Maximum zu erhoffenden) Genauigkeit von etwa 0,5 Proz. die Methode der Graduierung als unbedenklich betrachtet werden.

Das Resultat der Graduierung war, daß der Zusammenhang zwischen dem Widerstand W_0 außerhalb, W_1 innerhalb des Feldes (in Ohm) und der Feldstärke R (in Gauß) innerhalb des Bereiches von 1500—3500 Gauß bis auf etwa $\frac{1}{3}$ Proz. durch die Formel

$$(5) \quad 1000(W_1 - W_0) = a + bR^2$$

dargestellt werden kann, wobei

$$a = 69,0, \quad b = 0,0000464.$$

$W_1 - W_0$ liegt bei den angegebenen Grenzen von R zwischen 0,2 und 0,8.

Mit der so graduierten Wismutspirale wurde nun gemäß dem p. 495 Gesagten das Feld des benutzten Elektromagneten längs eines Radius s der Äquatorebene abgesucht. Der Magnet, älteres Modell von Kaiser und Schmidt war uns für die Beobachtungen seitens des Hrn. Dr. Hauswaldt-Magdeburg, der auch in anderer Hinsicht die Arbeiten des Institutes freigeig

unterstützt, zur Verfügung gestellt worden. Die Form des Magneten ist die Plückersche mit hohen vertikalen Schenkeln auf kurzer Grundplatte; die Polschuhe tragen verschiebbare zylindrische Einsätze von ca. 3 cm Durchmesser die bei den Beobachtungen einander bis auf etwa 2 cm genähert waren. Das Feld hatte unter diesen Umständen natürlich nicht streng die Symmetrie eines Rotationskörpers um die Achse der Polschuhe; aber die Abweichung kommt bei der benutzten Beobachtungsmethode in keiner Weise störend zur Geltung. Da nur die in horizontaler radialer Richtung auf die Kristallpräparate ausgeübte Kraft gemessen werden sollte, war auch nichts anderes, als nur der Verlauf von R^2 in dieser Richtung zu bestimmen.

Hierzu war auf dem Tisch, über den die Polschuhe des Magneten emporragten, in der Höhe der Achse der Polschuhe

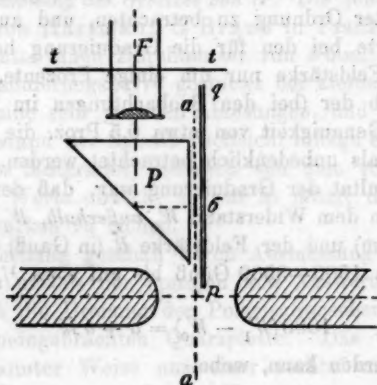


Fig. 1.

und etwa 2 mm von dem zu untersuchenden Radius \overline{aa} entfernt, eine auf einem dünnen Milchglasstreifen aufgezeichnete Skala pq (von einem Thermometer herrührend) angebracht, die Striche vertikal gestellt; die Ablesungen an der Skala wurden durch ein Prisma P und durch ein in der Richtung $t-t$ parallel mit sich verschiebbares Fernröhrchen F ermöglicht, deren von oben gesehene Anordnung aus der Fig. 1 zu erkennen ist.

Über diesem System war ein Paar horizontaler Schienen angebracht, längs deren sich der Halter der Wismutspirale derart verschieben ließ, daß die Spirale σ längs des Radius \overline{aa} hinwanderte. Ihre Stellung wurde dann mit Hilfe des Fernrohres bestimmt und die Änderung ihres Widerstandes bei dem stets in derselben Weise auf 14,3—14,4 Amp. gehaltenen Strom gemessen. Nachdem dies für eine Reihe (von beiläufig 10) Punkten geschehen war, wurde die Spirale um 180° um die Vertikale gedreht und die Messung wiederholt. Das Mittel aus beiden Bestimmungsreihen, die übrigens nur wenig differierten, ist frei von der natürlichen Asymmetrie der Spirale. Aus dem Mittelwert folgt R^2 nach Formel (5), und seine Abhängigkeit vom Radiusvektor wurde nun innerhalb eines Bereiches von ca. 5 mm durch eine Interpolationsformel

$$(6) \quad R^2 = a + b(s - s_0) + c(s - s_0)^2 + d(s - s_0)^3 + e(s - s_0)^4$$

dargestellt, wobei $s - s_0$ den radial gemessenen Abstand von einem Punkt in der ungefähren Mitte des Beobachtungsbereiches bezeichnet und

$$(6) \quad \begin{cases} a = 7,53_4 \cdot 10^6, \\ b = -6,18_6 \cdot 10^6, \\ c = +1,59_4 \cdot 10^6, \\ d = +1,44_1 \cdot 10^6, \\ e = -4,36_9 \cdot 10^6. \end{cases}$$

Die ausgezogene Kurve in Fig. 2 gibt eine Vorstellung von dem Verlauf von R^2 , wenn man die *nicht eingeklammerten* Ordinatenzahlen benutzt. Die Abszissen sind Zentimeter mit (willkürlichem) Anfangspunkt $s = s_0$ in der Mitte.

Bei allen diesen Messungen mit der Wismutspirale war es nötig, die Änderungen der Temperatur in Rechnung zu setzen, die den Widerstand bekanntlich stark beeinflusst; das Gesetz dieser Wirkung war durch eine eigene Beobachtungsreihe, bei der die Zimmertemperatur absichtlich stark geändert, der Strom im Elektromagneten aber konstant gehalten wurde, zuvor aufgeklärt.

Aus der gewonnenen Formel (6) ließ sich schließlich der

für die Wirkung auf den Kristall maßgebende Ausdruck $\partial R^2/\partial s$ berechnen. Die punktierte Kurve in Fig. 2 gibt eine Anschauung von dem Verhalten dieser Größe, wobei die eingeklammerten Ordinatenzahlen maßgebend sind.

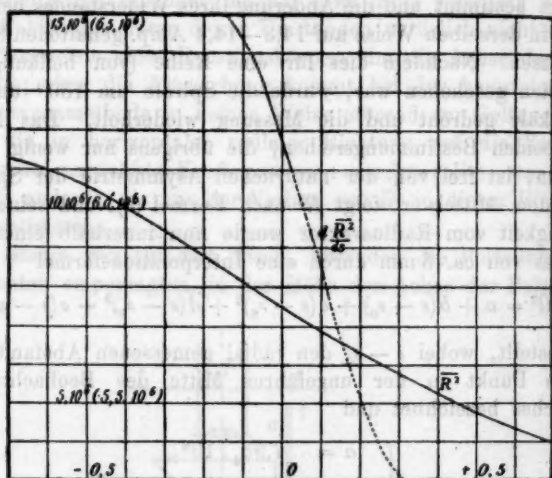


Fig. 2.

Die Messung der auf die Präparate seitens des Magnetfeldes ausgeübten Kraft. Die untersuchten Kristall- und Glasplatten besaßen 5,2—5,5 mm Durchmesser bei 1—1,5 mm Dicke. Sie sind von der Firma Voigt & Hochgesang hier angefertigt worden und es war der Arbeiter angewiesen, die Präparate mit Eisen nicht in Berührung zu bringen, sie auch nicht etwa (mit Pariser Rot!) zu polieren, sondern nur auf einem Quarz- oder Smirgelschleifstein abzuschleifen.

Trotzdem wurde jedes gelieferte Präparat einer gründlichen Reinigung unterzogen; die in Wasser löslichen wurden gewaschen, um die ganze Oberflächenschicht zu beseitigen; die anderen wurden mit verdünnter Salzsäure und dann mit destilliertem Wasser gekocht und abgespült. Die zwischen Filtrierpapier getrockneten Präparate wurden dann weiterhin nur mit einer Pinzette mit Elfenbeinspitzen berührt.

Um die Kraft zu messen, die die Präparate in dem Magnetfelde erfahren, wurden sie an einer kleinen Drehwaage aufgehängt, deren oberer Befestigungspunkt in einem Torsionskopf lag; es waren Minuten ablesbar. Den an einem Quarzfaden aufgehängten Balken der Drehwaage bildete ein Glasfaden von der in Fig. 3 angegebenen Gestalt; die Kristallplatte π war mit einer Spur von Wachskitt an eine Schleife aus dünnstem Kokonfaden befestigt und konnte so leicht in die Haken des Balkens eingehängt werden. ν ist ein kleines gläsernes Gegengewicht, gleichfalls an einem Seidenfaden aufgehängt und auf dem Balken verschiebbar. Die Beobachtungen wurden in zwei um 180° um die Vertikale gegeneinander verdrehten Positionen der Platten π gemacht.

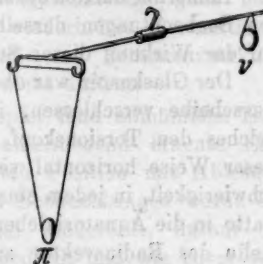


Fig. 3.

Kontrollbeobachtungen gaben die Gewähr, daß der Wachskitt keine Störungen ausübte, die 1—2' überstiegen, und daß keine direkte Einwirkung des Magneten auf den Balken der Drehwaage stattfand.

Das spezifische Drehungsmoment D des Quarzfadens wurde nach dem Gaußschen Verfahren der Schwingungsdauern bestimmt, wobei zwei leichte Aluminiumgewichte m sukzessive in zwei verschiedenen Abständen l_1 und l_2 von der Drehachse auf den Balken der Drehachse gehängt waren. Die Gewichte betrugen 0,3828 g, die Abstände 2,64 und 5,31 cm, die dabei beobachteten Perioden τ_1 und τ_2 waren 33,89 und 49,43 sec; hieraus findet sich gemäß der Formel

$$D = 8\pi^2 m \frac{l_2^2 - l_1^2}{\tau_1^2 - \tau_2^2}$$

für D der Wert

$$D = 0,495_6 \text{ cm g sec.}$$

Der Hebelarm h , an dem die Feldwirkung die Kristallplatte angriff, war wegen der etwas gerundeten Form der Aufhängungshaken (Fig. 3) nicht völlig konstant und wurde bei jeder Messung direkt bestimmt. Er betrug rund 6,1 cm.

Die Beobachtungen fanden in dem Glaskasten statt, der bei den Plückerschen Magneten die Polschuhe einschließt. Die erhebliche Größe dieses Raumes gab zu Luftströmungen Veranlassung, die anfänglich die Beobachtungen sehr störten, sich aber durch eine teilweise Ausfüllung des Raumes durch geeignete Papierschirme ziemlich unschädlich machen ließen.

Immerhin dürften die stattfindenden Abweichungen zwischen den Beobachtungen derselben Reihe in der Hauptsache noch auf der Wirkung dieser Störungen beruhen.

Der Glaskasten war oben durch eine nur aufgelegte Spiegelglasscheibe verschlossen, in der das Glasrohr befestigt war, welches den Torsionskopf trug; die ganze Drehwage war in dieser Weise horizontal verschiebbar und es gelang so ohne Schwierigkeit, in jedem einzelnen Falle die untersuchte Kristallplatte in die Äquatorialebene des Feldes und an eine bestimmte Stelle des Radiusvektor zu bringen. Wegen des Maximum- bzw. Minimumcharakters dieser Ebene und der benutzten Orientierungen der Kristallplatten haben übrigens kleine Fehler in der Lage der Platten, soweit nur der Radiusvektor s genau den richtigen Wert hat, sehr geringen Einfluß; die Größe von s ließ sich aber auf die p. 498 beschriebene Weise zuverlässig bestimmen, zumal durch Umkehren der Aufhängung nach p. 501 auch eine etwaige Umsymmetrie der Form oder Massenverteilung eliminiert wurde.

Da die Wirkung des Feldes auf den Kristall vom *Quadrat* der Feldstärke abhängt, so war das nach einfacher Unterbrechung des magnetisierenden Stromes zurückbleibende schwache Feld von kaum merklicher Wirkung. Immerhin wurde auch diese noch reduziert, indem die Entmagnetisierung durch wiederholtes Umkehren des Stromes bei allmählich abgeschwächter Intensität bewirkt wurde.

Die Ordnung der Beobachtungen war schließlich diese. Bei nicht erregtem Magneten wurde die Kristall- oder Glasplatte an eine bestimmte (von Fall zu Fall wesentlich konstante) Stelle der Äquatorebene des Feldes gebracht und die dieser Lage entsprechende Stellung des Torsionskopfes notiert; darauf wurde das Feld erregt und die Platte durch Drehung des Torsionskopfes an die alte Stelle zurückgeführt. Bei stark paramagnetischen Objekten gelang dies nur dadurch, daß das

Feld allmählich von Null auf die gewünschte Höhe gebracht und die Platte dabei andauernd in der Nähe der Ruhelage gehalten wurde. Es beruhte dies offenbar darauf, daß das Gleichgewicht dieser Körper an der betreffenden Stelle nur sehr geringe Stabilität hatte und die Platten bei merklichen Elongationen sich nach einer anderen Gleichgewichtslage zu bewegen suchten. War die Gleichgewichtslage ganz oder nahezu erreicht, so wurde durch wiederholtes Kommutieren des Magnetstromes festgestellt, daß eine Remanenzwirkung von merklicher Stärke im Kristall nicht auftrat.

Nach Ablesung des Torsionskopfes fand allmähliche Entmagnetisierung statt und daran anschließend erneute Einstellung des Präparates in der alten Position mit Ablesung am Torsionskopf. Diese Folge von Beobachtungen wurde bei jeder Substanz zwei- oder dreimal wiederholt, darauf die Platte um 180° um die Vertikale gedreht und wie zuvor verfahren.

Im folgenden ist bei jeder Substanz angegeben: die Masse m des Präparates, seine Dichte¹⁾ δ , sein Radius r , ferner die Abweichung $s - s_0$ des Mittelpunktes von der Stellung, auf die als Anfangspunkt sich die Interpolationsformel (6) bezog. Dann folgen unter α und β die Drehungen am Torsionskopf bei Erregung und Aufhebung des Feldes je mit dem entsprechenden Hebelarm h der Drehwage.

Für die Verwertung dieser Messungen ist Formel (4) heranzuziehen, in der S_h durch $D\varphi_h/h$ zu ersetzen ist. Ferner kürzen wir die Magnetisierungszahlen $k_h - k_0$ relativ zur umgebenden Luft in κ_h ab und haben dann

$$D\varphi_h/h = \frac{1}{2} v \kappa_h \frac{dR^3}{ds}, \quad \text{wobei } v\delta = m.$$

$\kappa_h/\delta = \kappa'_h$ stellt die auf die Masseneinheit, wie κ_h die auf die Volumeneinheit bezogene Magnetisierungszahl dar; positive Werte bezeichnen Para-, negative Diamagnetismus.

1) Diese Dichten sind nicht extra beobachtet, sondern Tabellen zumeist den Landolt-Börnsteinschen entnommen. Für die Anwendungen dürfte eine etwaige Ungenauigkeit von δ eine wesentliche Schwierigkeit nicht bieten.

Einige Jenenser Gläser und Opal.

Schweres Bariumsilikatkron O 211.

(Enthält neben rund 50 Proz. SiO_2 viel BaO , weniger ZnO und K_2O .)

$$m = 0,0456, \quad \delta = 3,21, \quad r = 0,274, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$\alpha)$ 37° 24'	$\beta)$ 37° 12'
37 22	37 17
$h = 6,12$ 37 25	$h = 6,13$ 37 31
37 19	37 36
$\varphi_\alpha = 37^\circ 22'$	$\varphi_\beta = 37^\circ 24'$
$\alpha' = -3,74_1 \cdot 10^{-7}$	$\alpha = -12,0 \cdot 10^{-7}$

Kron mit hoher Dispersion O 381.

(Enthält neben rund 66 Proz. SiO_2 viel Na_2O und BaO .)

$$m = 0,0411, \quad \delta = 2,70, \quad r = 0,274, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$\alpha)$ 35° 3'	$\beta)$ 35° 32'
35 6	34 45
$h = 6,12$ 35 2	$h = 6,12$ 34 49
35 4	35 16
$\varphi_\alpha = 35^\circ 4'$	$\varphi_\beta = 35^\circ 5'$
$\alpha' = -3,86_1 \cdot 10^{-7}$	$\alpha = -10,4 \cdot 10^{-7}$

Baryt-Leichtflint O 543.

(Enthält bei rund 50 Proz. SiO_2 unter sich nahe gleiche Mengen von K_2O , ZnO , PbO , aber mehr BaO .)

$$m = 0,0367, \quad \delta = 3,11, \quad r = 0,274, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$\alpha)$ 32° 46'	$\beta)$ 32° 35'
32 29	32 17
$h = 6,13$ 32 27	$h = 6,13$ 32 27
32 15	32 24
$\varphi_\alpha = 32^\circ 29'$	$\varphi_\beta = 32^\circ 26'$
$\alpha' = -4,02_2 \cdot 10^{-7}$	$\alpha = -12,5 \cdot 10^{-7}$

Schwerstes Barytkron O 2071.

(Der Gehalt an BaO überwiegt erheblich den an SiO_2 , der rund 33 Proz. beträgt.)

$$m = 0,0497, \quad \delta = 3,54, \quad r = 0,274, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$\alpha)$ 39° 46'	$\beta)$ 40° 2'
39 39	39 5
$h = 6,15$ 39 46	$h = 6,15$ 40 9
39 44	39 39
$\varphi_\alpha = 39^\circ 44'$	40 8
	39 20
	$\varphi_\beta = 39^\circ 44'$
$\alpha' = -3,65_1 \cdot 10^{-7}$	$\alpha = -12,9 \cdot 10^{-7}$

Schweres Flintglas O 198.

(Enthält nahezu dreimal soviel PbO als SiO₂.)

$$m = 0,0600, \quad \delta = 4,99, \quad r = 0,274, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$\alpha)$	30° 29'	$\beta)$	30° 37'
	30 32		30 27
$h = 6,12$	30 34	$h = 6,12$	30 23
	30 31		30 31
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 30^\circ 32'$		$\varphi_\beta = 30^\circ 30'$	
$\kappa' = -2,32 \cdot 10^{-7}$		$\kappa = -11,6 \cdot 10^{-7}$	

Borsilikat-Krön O 144.

(Enthält neben rund 70 Proz. SiO₂ viel K₂O, weniger B₂O₃ und Na₂O.)

$$m = 0,0684, \quad \delta = 2,47, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$	55° 50'	$\beta)$	55° 45'
	55 42		55 7
$h = 6,13$	55 42	$h = 6,13$	55 39
	55 30		55 24
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 55^\circ 41'$		$\varphi_\beta = 55^\circ 29'$	
$\kappa' = -3,71 \cdot 10^{-7}$		$\kappa = -9,16 \cdot 10^{-7}$	

Obwohl nach Zusammensetzung sehr verschieden, haben die beobachteten Glassorten doch einander sehr naheliegende Magnetisierungszahlen κ .

Opal.

$$m = 0,0429, \quad \delta = 2,1, \quad r = 0,264, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$\alpha)$	46° 10'	$\beta)$	45° 58'
	46 15		45 42
$h = 6,13$	46 15	$h = 6,12$	45 51
	45 22		45 39
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 46^\circ 16'$		$\varphi_\beta = 45^\circ 48'$	
$\kappa' = -4,87 \cdot 10^{-7}$		$\kappa = -10,23 \cdot 10^{-7}$	

Reguläre Kristalle.

Steinsalz.

$$m = 0,0626, \quad \delta = 2,167, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$	51° 52'	$\beta)$	51° 30'
	51 51		51 58
$h = 6,13$	51 49	$h = 6,13$	51 58
	51 39		51 34'
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 51^\circ 48'$		$\varphi_\beta = 51^\circ 34'$	
$\kappa' = -3,76 \cdot 10^{-7}$		$\kappa = -8,16 \cdot 10^{-7}$	

Alaun.

$$m = 0,0371, \quad \delta = 1,75, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$	47° 23'	$\beta)$	47° 32'
	47 18		47 0
$h = 6,14$	47 13	$h = 6,14$	47 20
	47 0		47 10
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 47^\circ 14'$		$\varphi_\beta = 47^\circ 16'$	
$\alpha' = -5,79 \cdot 10^{-7}, \quad \alpha = -10,1_4 \cdot 10^{-7}.$			

Bleinitrat.

$$m = 0,1055, \quad \delta = 4,4, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$	$57^{\circ} 32'$	$\beta)$	$59^{\circ} 0'$
	57 35		56 30
$h = 6,12$	57 38	$h = 6,12$	57 15
	57 31		57 4
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_{\alpha} = 57^{\circ} 34'$		$\varphi_{\beta} = 56^{\circ} 57'$	
<hr/>		<hr/>	

Flußspat (farblos, vom Brienzer See).

$$m = 0,0453, \quad \delta = 3,18, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$	62° 11'	$\beta)$	62° 9'
	62 21		61 58
$h = 6,11$	62 3	$h = 6,10$	61 59
	62 6		61 44
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 62^\circ 10'$		$\varphi_\beta = 61^\circ 59'$	
<hr/>			

Bleiglanz.

$$m = 0,1963, \quad \delta = 7,50, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$	150° 43'	$\beta)$	150° 40'
$h = 6,12$	150 31	$h = 6,11$	150 28
	150 23		$\varphi_\beta = 150^\circ 34'$
	150 23		
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 150^\circ 30'$			
$\alpha' = -3,50 \cdot 10^{-7}, \quad \alpha = -26,3 \cdot 10^{-7}.$			

Pyrit (aus Cornwallis).

$$m = 0,1078, \quad \delta = 5,05, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

$$\alpha) 159^\circ 0'$$

$$\beta) 156^\circ 17'$$

$$159 \quad 2$$

$$156 \quad 17$$

$$h = 6,13 \quad 158 \quad 27$$

$$h = 6,13 \quad 156 \quad 17$$

$$158 \quad 25$$

$$156 \quad 33$$

$$\varphi_\alpha = 158^\circ 44'$$

$$\varphi_\beta = 156^\circ 21'$$

$$\kappa' = +6,66 \cdot 10^{-7}, \quad \kappa = 33,6_s \cdot 10^{-7}.$$

Zinkblende (von Santander, ganz hellgelb gefärbt).

$$m = 0,0735, \quad \delta = 4,0, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

$$\alpha) 42^\circ 22'$$

$$\beta) 42^\circ 24'$$

$$41 \quad 53$$

$$41 \quad 46$$

$$h = 6,13 \quad 42 \quad 33$$

$$h = 6,13 \quad 42 \quad 9$$

$$42 \quad 8$$

$$41 \quad 52$$

$$\varphi_\alpha = 42^\circ 14'$$

$$\varphi_\beta = 42^\circ 3'$$

$$\kappa' = -2,61 \cdot 10^{-7}, \quad \kappa = -10,4_s \cdot 10^{-7}.$$

Magnetisch-einachsige Kristalle.

Die Hauptachse ist durch den Index 3 charakterisiert.

Kalkspat.

 $R \parallel$ der Achse.

$$m = 0,0623_s, \quad \delta = 2,714, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

$$\alpha) 55^\circ 30'$$

$$\beta) 55^\circ 29'$$

$$55 \quad 25$$

$$55 \quad 27$$

$$h = 6,13 \quad 55 \quad 24$$

$$h = 6,13 \quad 55 \quad 27$$

$$55 \quad 31$$

$$55 \quad 28$$

$$55 \quad 35$$

$$55 \quad 28$$

$$55 \quad 22$$

$$55 \quad 32$$

$$\varphi_\alpha = 55^\circ 28'$$

$$\varphi_\beta = 55^\circ 28,5'$$

$$\kappa'_s = -4,05_s \cdot 10^{-7}, \quad \kappa_s = -11,01 \cdot 10^{-7}.$$

 $R \perp$ der Achse.

$$m = 0,0677_s, \quad \delta = 2,714, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

$$\alpha) 54^\circ 6'$$

$$\beta) 54^\circ 0'$$

$$53 \quad 41$$

$$53 \quad 54$$

$$h = 6,12 \quad 53 \quad 58$$

$$h = 6,12 \quad 54 \quad 3$$

$$53 \quad 46$$

$$54 \quad 2$$

$$54 \quad 0$$

$$53 \quad 55$$

$$53 \quad 52$$

$$54 \quad 0$$

$$\varphi_\alpha = 53^\circ 54'$$

$$\varphi_\beta = 53^\circ 59'$$

$$\kappa'_1 = -8,63_s \cdot 10^{-7}, \quad \kappa_1 = -9,87 \cdot 10^{-7}.$$

Hieraus

$$x_2 - x_1 = -1,14 \cdot 10^{-7}, \quad x_1 : x_2 = 0,89,$$

erstere Zahl (zufällig) in vollständiger Übereinstimmung mit dem Resultate Königs, letztere ziemlich nahe demjenigen Tyndalls.

Dolomit (farblos, von Traversella).

$R \parallel$ der Achse.

$$m = 0,0550, \quad \delta = 2,90, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,003$$

$$\alpha) 145^\circ 30'$$

$$\beta) 144^\circ 13'$$

$$145 \quad 30$$

$$144 \quad 23$$

$$h = 6,11 \quad 145 \quad 20$$

$$h = 6,11 \quad 144 \quad 32$$

$$145 \quad 50$$

$$144 \quad 45$$

$$\varphi_\alpha = 145^\circ 32,5'$$

$$\varphi_\beta = 144^\circ 28,5'$$

$$x_2' = +12,0_8 \cdot 10^{-7}, \quad x_3 = +34,9_7 \cdot 10^{-7}.$$

$R \perp$ der Achse.

$$m = 0,0583, \quad \delta = 2,90, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,003$$

$$\alpha) 100^\circ 2'$$

$$\beta) 98^\circ 50'$$

$$100 \quad 10$$

$$98 \quad 0$$

$$h = 6,11 \quad 99 \quad 46$$

$$h = 6,11 \quad 99 \quad 0$$

$$99 \quad 30$$

$$98 \quad 5$$

$$\varphi_\alpha = 99^\circ 52'$$

$$98 \quad 42$$

$$98 \quad 27$$

$$\varphi_\beta = 98^\circ 31'$$

$$x_1' = +7,87_7 \cdot 10^{-7}, \quad x_1 = +22,5_8 \cdot 10^{-7}.$$

Hieraus

$$x_2 - x_1 = +12,3_9 \cdot 10^{-7}, \quad x_1 : x_2 = 0,64_5.$$

Der starke Paramagnetismus des Dolomit steht in einem auffallenden Gegensatz zu dem Diamagnetismus des Kalkspat und kann vielleicht als bequemes Unterscheidungsmerkmal dienen.

Quarz.

$R \parallel$ der Achse.

$$m = 0,0746, \quad \delta = 2,65, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,003$$

$$\alpha) 76^\circ 37'$$

$$\beta) 76^\circ 34'$$

$$76 \quad 28$$

$$76 \quad 21$$

$$h = 6,15 \quad 76 \quad 28$$

$$h = 6,15 \quad 76 \quad 20$$

$$76 \quad 29$$

$$76 \quad 24$$

$$\varphi_\alpha = 76^\circ 30,5'$$

$$\varphi_\beta = 76^\circ 25'$$

$$x_2' = -4,66 \cdot 10^{-7}, \quad x_3 = -12,8_8 \cdot 10^{-7}.$$

$R \perp$ der Achse.

$$m = 0,0717, \quad \delta = 2,65, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,008$$

a) $72^\circ 27'$	$\beta) 72^\circ 34'$
72 35	72 20
$h = 6,13$ 72 33	$h = 6,12$ 72 26
72 36	72 16
$\varphi_\alpha = 72^\circ 33'$	$\varphi_\beta = 72^\circ 24'$

$$x_1' = -4,61 \cdot 10^{-7}, \quad x_1 = -12,2 \cdot 10^{-7}$$

Hieraus

$$x_3 - x_1 = -0,12 \cdot 10^{-7}, \quad x_1/x_3 = 0,990.$$

Der gefundene Unterschied zwischen x_1 und x_3 ist so klein, daß er durch die benutzte Methode nur unsicher bestimmbar ist.

Beryll (hellgrün vom Ural)¹⁾. $R \parallel$ der Achse.

$$m = 0,0638, \quad \delta = 2,7, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

a) $56^\circ 0'$	$\beta) 55^\circ 5'$	a) $54^\circ 28'$
56 47	55 32	54 80
$h = 6,14$ 55 59	$h = 6,13$ 55 0	$h = 6,13$ 54 45
56 52	55 23	54 18
$\varphi_\alpha = 56^\circ 24,5'$	$\varphi_\beta = 55^\circ 15'$	53 48
		54 0

$$x_3' = +3,86 \cdot 10^{-7}, \quad x_3 = +10,4 \cdot 10^{-7}$$

 $R \perp$ der Achse.

$$m = 0,0642, \quad \delta = 2,7, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

a) $116^\circ 55'$	$\beta) 116^\circ 19'$	a) $115^\circ 25'$
117 5	116 45	115 55
$h = 6,13$ 116 15	116 15	$\varphi_\alpha = 115^\circ 40'$
116 25	116 40	
$\varphi_\alpha = 116^\circ 40'$	$\varphi_\beta = 116^\circ 30'$	

$$x_1' = +8,26 \cdot 10^{-7}, \quad x_1 = +22,3 \cdot 10^{-7}$$

Hieraus

$$x_1 - x_3 = 11,8 \cdot 10^{-7}, \quad x_1/x_3 = 0,468.$$

Der große Unterschied zwischen den magnetischen Erregbarkeiten parallel und normal zur Achse ist sehr bemerkenswert.

1) Derselbe, der zu den Elastizitätsbeobachtungen von Voigt gedient hatte; vgl. Wied. Ann. 31, p. 495. 1897.

Rutil.

 $R \parallel$ der Achse.

$$m = 0,1014, \quad \delta = 4,24, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,008$$

α)	466° 17'	β)	464° 20'
	466 25		465 10
$h = 6,18$	464 25	$h = 6,12$	463 10
	464 30		463 30
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 465^\circ 30'$		$\varphi_\beta = 464^\circ 25'$	
$\alpha_3' = +20,9 \cdot 10^{-7}$		$\alpha_3 = +88,9 \cdot 10^{-7}$	

 $R \perp$ der Achse.

$$m = 0,1020, \quad \delta = 4,25, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,008$$

α)	439° 10'	β)	437° 25'
	438 50		437 50
$h = 6,18$	439 40	$h = 6,12$	437 5
	439 25		437 9
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 439^\circ 16'$		$\varphi_\beta = 437^\circ 22'$	
$\alpha_1' = +19,6 \cdot 10^{-7}, \quad \alpha_1 = +83,3 \cdot 10^{-7}.$			

Hieraus

$$\alpha_3 - \alpha_1 = +5,6 \cdot 10^{-7}, \quad \alpha_1/\alpha_3 = 0,987.$$

Die absoluten Werte der Magnetisierungszahlen sind bei diesem Material außerordentlich groß.

Turmalin (ganz leicht grünlich gefärbt, aus Brasilien).

 $R \parallel$ der Achse.

$$m = 0,0809, \quad \delta = 3,10, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

α)	132° 58'	β)	132° 30'
$h = 6,13$	132 30	$h = 6,13$	132 18
	132 50		
	133 3		$\varphi_\beta = 132^\circ 24'$
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 132^\circ 50'$			

$$\alpha_3' = +7,48 \cdot 10^{-7}, \quad \alpha_3 = +23,2 \cdot 10^{-7}.$$

 $R \perp$ der Achse.

$$m = 0,0793, \quad \delta = 3,10, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

α)	193° 23'	β)	193° 55'
	194 50		193 55
$h = 6,12$	194 47	$h = 6,12$	193 8
	195 45		193 8
	194 35		$\varphi_\beta = 193^\circ 34'$
	194 15		
<hr/>		<hr/>	
$\varphi_\alpha = 194^\circ 34'$			

$$\alpha_1' = +11,18 \cdot 10^{-7}, \quad \alpha_1 = +34,7 \cdot 10^{-7}.$$

Hieraus

$$\kappa_1 - \kappa_2 = 11,5 \cdot 10^{-7}, \quad \kappa_2/\kappa_1 = 0,92.$$

Die Präparate \parallel und \perp zur Achse zeigten, obwohl demselben Kristall entnommen, einen etwas verschiedenen Farbenton; ersteres war mehr rötlich, letzteres mehr bläulich gefärbt.

Apatit (farblos, aus Tirol).

$R \parallel$ der Achse.

$$m = 0,0656, \quad \delta = 3,20, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

$\alpha)$	$38^\circ 7'$	$\beta)$	$38^\circ 4'$
	37 50		37 57
$h = 6,13$	37 51	$h = 6,13$	38 1
	37 49		38 7
$\varphi_\alpha = 37^\circ 54'$		$\varphi_\beta = 38^\circ 22'$	
$\kappa_2' = -2,64 \cdot 10^{-7}$		$\kappa_1 = -8,45 \cdot 10^{-7}$	

$R \perp$ der Achse.

$$m = 0,0748, \quad \delta = 3,20, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002$$

$\alpha)$	$43^\circ 36'$	$\beta)$	$43^\circ 18'$
	43 16		43 10
$h = 6,13$	43 28	$h = 6,13$	43 20
	43 22		43 15
$\varphi_\alpha = 43^\circ 26'$		$\varphi_\beta = 43^\circ 15'$	
$\kappa_1' = -2,64 \cdot 10^{-7}$		$\kappa_2 = -8,45 \cdot 10^{-7}$	

Eine magnetische Verschiedenheit der Richtungen parallel und normal zur Hauptachse ist also bei Apatit innerhalb der erreichbaren Genauigkeit der Methode nicht nachweisbar.

Zirkon.

(Der braunrot gefärbte Kristall zeigte zahlreiche Sprünge, innerhalb deren vielleicht fremde Substanz eingeschlossen war; wenigstens entwickelten sich beim Kochen der Präparate mit Salzsäure aus den Spalten zahlreiche Gasblasen. Die benutzten Präparate, besonders das zweite, zeigten unter mehreren angefertigten diese Erscheinung noch am wenigsten und sind deshalb vielleicht am reinsten, immerhin sind die Resultate verdächtig. Die unreineren Präparate verhielten sich kräftig paramagnetisch. Die Zahlen sind wenig sicher).

$R \parallel$ der Achse.

$$m = 0,1095, \quad \delta = 4,6, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$$\alpha) 178^\circ 10'$$

$$\beta) 175^\circ 3'$$

$$178 \quad 20$$

$$175 \quad 30$$

$$h = 6,13 \quad 178 \quad 20$$

$$h = 6,13 \quad 175 \quad 5$$

$$178 \quad 39$$

$$176 \quad 6$$

$$\varphi_\alpha = 176^\circ 22'$$

$$\varphi_\beta = 175^\circ 26'$$

$$x_3' = +7,32 \cdot 10^{-7}, \quad x_3 = +33,7 \cdot 10^{-7}.$$

 $R \perp$ der Achse.

$$m = 0,1179, \quad \delta = 4,6, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$$\alpha) 44^\circ 7'$$

$$48 \quad 48$$

$$h = 6,12 \quad 44 \quad 1$$

$$44 \quad 0$$

$$\varphi_\alpha = 48^\circ 59'$$

$$x_1' = -1,70 \cdot 10^{-7}, \quad x_1 = -7,84 \cdot 10^{-7}.$$

Kristalle mit drei magnetischen Achsen.

Topas (farblos, aus Japan).

 $R \parallel$ der a -Achse.

$$m = 0,0952, \quad \delta = 3,5, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$$\alpha) 85^\circ 45'$$

$$\beta) 85^\circ 30'$$

$$\alpha) 85^\circ 40'$$

$$85 \quad 26$$

$$85 \quad 7$$

$$85 \quad 12$$

$$h = 6,10 \quad 85 \quad 53$$

$$h = 6,11 \quad 85 \quad 18$$

$$h = 6,11 \quad 85 \quad 34$$

$$85 \quad 40$$

$$84 \quad 49$$

$$85 \quad 20$$

$$85 \quad 34$$

$$85 \quad 16$$

$$\varphi_\alpha = 85^\circ 26'$$

$$85 \quad 31$$

$$85 \quad 12$$

$$85 \quad 32$$

$$\varphi_\beta = 85^\circ 12'$$

$$85 \quad 25$$

$$\varphi_\alpha = 85^\circ 38'$$

$$x_1' = -4,10 \cdot 10^{-7}, \quad x_2 = -14,3_0 \cdot 10^{-7}.$$

 $R \parallel$ der b -Achse.

$$m = 0,0905, \quad \delta = 3,5, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$$\alpha) 83^\circ 16'$$

$$\beta) 83^\circ 0'$$

$$\alpha) 83^\circ 33'$$

$$\beta) 82^\circ 59'$$

$$83 \quad 4$$

$$82 \quad 48$$

$$83 \quad 26$$

$$83 \quad 1$$

$$h = 6,10 \quad 82 \quad 46$$

$$h = 6,11 \quad 82 \quad 45$$

$$h = 6,11 \quad 83 \quad 25$$

$$h = 6,11 \quad 82 \quad 43$$

$$82 \quad 49$$

$$82 \quad 44$$

$$83 \quad 22$$

$$82 \quad 35$$

$$\varphi_\alpha = 82^\circ 59'$$

$$82 \quad 45$$

$$\varphi_\alpha = 83^\circ 27'$$

$$82 \quad 53$$

$$82 \quad 45$$

$$82 \quad 48$$

$$\varphi_\beta = 82^\circ 48'$$

$$\varphi_\beta = 82^\circ 50'$$

$$x_2' = -4,20 \cdot 10^{-7}, \quad x_2 = -14,7_1 \cdot 10^{-7}.$$

$R \parallel$ der c -Achse.

$$m = 0,0871, \quad \delta = 3,5, \quad r = 0,275 \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$ $80^\circ 20'$	$\beta)$ $80^\circ 40'$	$\alpha)$ $79^\circ 42'$
80 4	80 7	79 48
$h = 6,10$ 80 5	$h = 6,11$ 80 28	$h = 6,11$ 79 50
80 8	80 8	79 3
$\varphi_\alpha = 80^\circ 8'$	$\varphi_\beta = 80^\circ 21'$	$\varphi_\alpha = 79^\circ 44'$
$\kappa'_\alpha = -4,20 \cdot 10^{-7}, \quad \kappa_\beta = -14,7_0 \cdot 10^{-7}.$		

Die Unterschiede der drei κ_h sind kaum merklich.

Coelestin (fast farblos).

 $R \parallel$ der a -Achse.

$$m = 0,0991, \quad \delta = 3,96, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -3,002.$$

$\alpha)$ $74^\circ 10'$	$\beta)$ $74^\circ 40'$
74 17	74 25
$h = 6,14$ 74 15	$h = 6,14$ 74 28
74 18	74 22
$\varphi_\alpha = 74^\circ 15'$	$\varphi_\beta = 74^\circ 30'$
$\kappa'_\alpha = -3,42 \cdot 10^{-7}, \quad \kappa_\beta = -13,5_3 \cdot 10^{-7}.$	

 $R \parallel$ der b -Achse.

$$m = 0,0997, \quad \delta = 3,96, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$ $68^\circ 46'$	$\beta)$ $68^\circ 59'$
68 43	69 2
$h = 6,15$ 68 45	$h = 6,15$ 68 54
69 2	69 11
$\varphi_\alpha = 68^\circ 49'$	$\varphi_\beta = 69^\circ 1'$
$\kappa'_\alpha = -3,14 \cdot 10^{-7}, \quad \kappa_\beta = -12,4_5 \cdot 10^{-7}.$	

 $R \parallel$ der c -Achse.

$$m = 0,1035, \quad \delta = 3,96, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,002.$$

$\alpha)$ $81^\circ 5'$	$\beta)$ $81^\circ 21'$
81 9	81 21
$h = 6,13$ 81 9	$h = 6,13$ 81 28
81 21	81 27
$\varphi_\alpha = 81^\circ 11'$	$\varphi_\beta = 81^\circ 24'$
$\kappa'_\alpha = -3,59 \cdot 10^{-7}, \quad \kappa_\beta = -14,2_1 \cdot 10^{-7}.$	

Auch hier sind die Unterschiede zwischen den drei Hauptmagnetisierungszahlen ziemlich klein.

Aragonit (aus Böhmen, ganz hellgelb).

 $R \parallel$ der a -Achse.

$$m = 0,0807, \quad \delta = 2,936, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$$\alpha) \quad 69^\circ 36'$$

$$\beta) \quad 69^\circ 20'$$

$$69 \quad 0$$

$$69 \quad 20$$

$$h = 6,13 \quad 69 \quad 21$$

$$h = 6,13 \quad 69 \quad 20$$

$$69 \quad 9$$

$$69 \quad 21$$

$$\varphi_\alpha = 69^\circ 17'$$

$$\varphi_\beta = 69^\circ 20'$$

$$x_1' = -3,92 \cdot 10^{-7}, \quad x_1 = -11,5_0 \cdot 10^{-7}.$$

 $R \parallel$ der b -Achse.

$$m = 0,0788, \quad \delta = 2,936, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$$\alpha) \quad 67^\circ 0'$$

$$\beta) \quad 67^\circ 15'$$

$$67 \quad 3$$

$$66 \quad 59$$

$$h = 6,14 \quad 67 \quad 20$$

$$h = 6,16 \quad 67 \quad 32$$

$$66 \quad 52$$

$$66 \quad 43$$

$$\varphi_\alpha = 67^\circ 4'$$

$$\varphi_\beta = 67^\circ 7'$$

$$x_2' = -3,87 \cdot 10^{-7}, \quad x_2 = -11,3_0 \cdot 10^{-7}.$$

 $R \parallel$ der c -Achse.

$$m = 0,0537, \quad \delta = 2,96, \quad r = 0,275, \quad s - s_0 = -0,003.$$

$$\alpha) \quad 52^\circ 13'$$

$$\beta) \quad 52^\circ 12'$$

$$52 \quad 16$$

$$52 \quad 7$$

$$h = 6,12 \quad 52 \quad 21$$

$$h = 6,12 \quad 52 \quad 10$$

$$52 \quad 5$$

$$52 \quad 3$$

$$\varphi_\alpha = 52^\circ 14'$$

$$\varphi_\beta = 52^\circ 8'$$

$$x_3' = -4,44 \cdot 10^{-7}, \quad x_3 = -13,0_4 \cdot 10^{-7}.$$

Der dritte Wert x weicht von den beiden vorhergehenden sehr merklich ab.

Göttingen, im März 1907.

(Eingegangen 30. September 1907.)

6. *Über Absorption in lumineszierenden Gasen;* *von A. Pflüger.*

Die folgende Untersuchung soll einen Beitrag liefern zu der Frage, ob für Gase, die unter dem Einfluß elektrischer Entladungen leuchten, das Kirchhoffsche Gesetz wenigstens qualitativ gilt, d. h. ob sie in elektrisch erregtem (ionisiertem) Zustande diejenigen Strahlen absorbieren, die sie emittieren. Dabei bleibt die weitere Frage, ob diese Art der Strahlung als Temperaturstrahlung aufgefaßt werden kann, d. h. ob das Kirchhoffsche Gesetz auch quantitativ gilt, vollständig offen.

An experimentellem Material liegen zunächst vor die zahlreichen Beobachtungen¹⁾ über Selbstumkehr in Geissler-Röhren, speziell für Wasserstoff. Diese Umkehr läßt sich leicht beobachten, wenn man durch eine mit Wasserstoff unter einigen Zentimetern Druck gefüllte Kapillarröhre die Entladungen Leydener Flaschen hindurchgehen läßt, und in Längsdurchsicht beobachtet. Die Linien werden dann verbreitert, und die Selbstumkehr tritt insbesondere bei H_α und H_β deutlich hervor.

Versuche bei niedrigem Druck.

Solche Versuche hat nur Cantor²⁾, allerdings mit unzureichenden Hilfsmitteln angestellt. Er läßt das Licht einer Bogenlampe durch ein langes evakuiertes Glasrohr gehen und beobachtet mittels eines Vierordtschen Spektralphotometers, ob das Licht eine Schwächung erleidet, wenn die Röhre durch die Entladungen eines Induktoriums zum Leuchten gebracht wird. Auf die Fehler dieser Anordnung hat schon Pringsheim³⁾ aufmerksam gemacht. Zunächst ist die Entladung des Induktoriums intermittierend, und das Gas befindet sich darum nur während eines kleinen Bruchteiles der Beobachtungszeit

1) Literaturangabe in Kayzers Handbuch der Spektroskopie 2. p. 184; vgl. auch A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas, Jena 1905.

2) M. Cantor, Ann. d. Phys. 1. p. 462. 1900.

3) E. Pringsheim, Ann. d. Phys. 2. p. 199. 1900.

in demjenigen Zustande, in dem es emittiert und folglich Absorption zu erwarten ist. Während der übrigen Zeit wird das Licht der Lampe nicht absorbiert. Ferner sind die Spektrallinien des leuchtenden Gases sehr homogen, wenigstens bei niedrigen Drucken. Wollen wir für eine solche Linie Absorption nachweisen, so muß das Licht der benutzten Lichtquelle von nahezu gleicher Homogenität sein. Das läßt sich aber selbst mit engem Spalt und starker Dispersion des verwendeten Spektralapparates bei Benutzung des kontinuierlichen Spektrums der Bogenlampe nur sehr unvollkommen erreichen. Beide Fehlerquellen bewirken, daß die Absorption, wenn sie vorhanden ist, sehr viel kleiner erscheint, als sie in Wirklichkeit ist. Die Größe dieses Bruchteiles läßt sich nach den Versuchen nicht schätzen. Wenn Cantor also keine Absorption findet, so ist dies Resultat selbst als negatives nicht brauchbar, da es keine Schätzung der unteren Grenze der den Beobachtungen überhaupt zugänglichen Absorption erlaubt.

Der Versuch läßt sich indessen mit leichter Mühe exakt gestalten. Man wählt als „Lichtquelle“ ein zweites genau gleiches Geisslerrohr, mit demselben Gase unter gleichem Druck gefüllt, und von demselben Induktorium in Serienschaltung mit dem Versuchsrohr (das wir der Kürze wegen „Absorptionsrohr“ nennen) betrieben. Dann stimmt das Licht der Lichtquelle für jeden noch so engen Spektralausschnitt in seiner Zusammensetzung genau mit demjenigen überein, das vom Absorptionsrohr emittiert, also absorbiert werden soll. Ferner leuchtet die Lichtquelle nur in denselben Zeitmomenten wie das Absorptionsrohr, und selbst eine Korrektur für die Zeit, die das Licht braucht, um von dem einen Rohr zum andern zu gelangen, ist bei den langsamen Schwingungen des Induktoriums zu vernachlässigen.

Es wurde darum folgende Versuchsanordnung gewählt. L und A sind zwei genau gleiche Glasrohre von 1 m Länge, 4 cm lichter Weite, mit ringförmigen Elektroden, durch Spiegelglasplatten verschlossen und durch Rohrleitungen untereinander und mit der Luftpumpe verbunden. Beide Röhren können gleichzeitig mit einem beliebigen Gas gefüllt, bis zu demselben Druck ausgepumpt und gegeneinander abgesperrt werden. Das Absorptionsrohr A ist verschiebbar, und läßt sich mittels

eines Anschlages stets in dieselbe Lage zurückbringen. Die Lichtquelle L liegt fest. Die Linse l_1 sendet das Licht von L durch A hindurch, die Linse l_2 konzentriert das Licht von L und A auf den Spalt s eines Lummer-Brodhunschen Spektralphotometers. Als Vergleichslichtquelle vor dem Spalt des zweiten Collimatorrohres C_2 dieses Apparates dient eine Glühlampe, oder eine dritte von demselben Induktorium betriebene Röhre, oder das von L seitlich ausgestrahlte und durch eine geeignete Spiegelanordnung nach dort gelenkte Licht.

Man mißt nun für eine beliebige Spektralspartie, oder für eine einzelne Linie, oder für das gesamte Spektrum (wobei das Prisma des Photometers entfernt wird):

1. die Intensität J_L von L , während A nicht leuchtet, aber an seinem Platze verbleibt;
2. die Intensität J_A von A allein, während L durch einen Schirm abgeblendet wird;
3. die Intensität J_{LA} beider Röhren zusammen.

Wenn Absorption in A stattfindet, muß

$$J_{AL} < \text{als } J_L + J_A \text{ sein.}$$

Über die Technik der Messungen nur einige Bemerkungen. Es ist offenbar günstig, wenn J_A nicht zu sehr von J_L verschieden ist. Durch geeignete Stellung der Linsen und die Wahl ihrer Brennweite kann man diese Bedingung annähernd erfüllen. Zweckmäßig ist es, die Brennweite von l_2 größer zu wählen als die Länge von A , so daß A sich in dem Raume zwischen der Linse und ihrem Brennpunkt aufbauen läßt, und somit die nach l_2 entsendeten Strahlen zerstreut werden, während l_1 Strahlen von L sammelt und durch l_2 auf dem Spalt des Photometers konzentriert. Durch Verschieben der Linsen und geeignete Entfernung der Röhren voneinander kann man dann empirisch die günstigste Stellung ausprobieren.

Bei geringen Strahlungsintensitäten muß das Milchglas,



Fig. 1.

mit dem man gewöhnlich zur Erzielung eines gleichmäßigen Gesichtsfeldes den Spalt des Photometers bedeckt, entfernt werden, da es zu lichtschwächend wirkt. Die Linsen müssen darum auch den Objektiven des Photometers angepaßt sein, und die Justierung ist sehr mühsam.

Die Röhren wurden ausgepumpt, bis das gesamte Innere möglichst gleichmäßig und möglichst hell leuchtete (Druck von der Größenordnung 1 mm). Bei Verwendung eines rotierenden Quecksilberunterbrechers und nicht zu starken Strömen ist die Strahlung für längere Zeit genügend konstant, um eine einwandfreie Messung unter Benutzung einer Glühlampe als Vergleichslichtquelle zu gestatten. Bei starken Strömen zuckt das Licht. Man kann sich dann helfen, indem man eine dritte genau gleiche Röhre als Vergleichslichtquelle nimmt. Wenn sie mit demselben Induktorium in Serienschaltung mit den beiden anderen Röhren betrieben wird, zuckt sie in demselben Tempo, und macht Messungen bis zu einer höheren Grenze möglich, ohne daß das Gesichtsfeld in störender Weise flimmert. Auch das seitlich von L ausgestrahlte Licht kann, wie oben erwähnt, durch eine geeignete Spiegelanordnung dem Vergleichsspalt zugeführt und in gleicher Weise benutzt werden. Allerdings sind die Messungen ungenauer, da man bei einer periodisch verlöschenden Lichtquelle offenbar keinen rotierenden Sektor zur Abschwächung des Vergleichslichtes anwenden darf, sondern nach der fehlerhaften Vierordtschen Methode mit Verstellung des Vergleichspaltes arbeiten muß. Man kann diese Methode darum nur benutzen für Messungen am Gesamtspektrum, oder für einzelne Linien unter selbstverständlichen Bedingungen, die wir nicht zu erörtern brauchen.

Wenn während der Messung von J_L die Röhre A stromlos war, wurde eine andere genau gleiche Röhre und eventuell ein Jodcadmiumwiderstand an ihre Stelle in den Stromkreis geschaltet, damit die Intensität von L (und eventuell der Vergleichsröhre) sich nicht ändere. Um dies zu kontrollieren, wird J_L bei leuchtendem und nichtleuchtendem A gemessen, wobei man das Licht von L entweder durch eine Spiegelanordnung zum Spalt s leitet und A abblendet oder A zur Seite schiebt. Weitere Kontrollmessungen betrafen die Reflexion des von A nach hinten entsandten Lichtes an den Verschuß-

platten von L , und eine Reihe bei photometrischen Messungen selbstverständlicher Punkte.

Die Genauigkeit des Resultates schwankte je nach den besonderen Umständen zwischen 1 und 3 Proz.

Untersucht wurden Luft und Wasserstoff. Letzterer gibt in weiten Röhren das bekannte, sehr linienreiche Spektrum, in welchem nur H_α stark genug war, um eine gesonderte Messung zu erlauben. Als Verunreinigung treten stets nach einiger Zeit die Banden des Kohlenoxyds auf, die gleichfalls zur Messung herangezogen wurden.

Gemessen wurde:

1. Die Gesamtetrahlung, wobei zur Erzielung gleicher Färbung der Felder eine dritte Röhre oder L selbst als Vergleichslichtquelle diente.

2. Einzelne Partien des Spektrums mittels eingeschalteter FarbfILTER, oder bei weit gestelltem Spalt.

3. Einzelne Linien oder Liniengruppen.

In keinem Falle wurde eine Verschiedenheit zwischen J_{AL} und $J_A + J_L$ konstatiert, welche die Grenzen der Versuchsfehler überschritten hätte. Wir gewinnen somit das Resultat:

Die Absorption einer 1 m langen Schicht leuchtenden Wasserstoffs und leuchtender Luft bei ca. 1 mm Druck ist bei den stärksten beobachteten Leuchtintensitäten kleiner als die zwischen 1 und 3 Proz. schwankenden Versuchsfehler.

Versuche bei höherem Druck.

Die Bedingungen der Selbstumkehr der Wasserstofflinien sind von Schumann¹⁾ ausführlich beschrieben worden. Der Versuch gelingt leicht in folgender Form. Man fülle eine Kapillarröhre, wie Fig. 2, mit Wasserstoff und pumpe zunächst bis ca. 1 mm aus. Dann lasse man die Entladungen eines Induktoriums mit



Fig. 2.

parallel geschalteter Leidener Batterie hindurchgehen und beobachte in Längsdurchsicht mittels eines Spektroskops, wobei man von der zum Punkt verkürzten Kapillaren ein Bild auf

1) V. Schumann, Astronomy and Astrophysics 12. p. 159. 1893.

den Spalt wirft. Die charakteristischen Serienlinien erscheinen scharf auf dunklem Grund. Nun öffne man den Hahn des *H*-Entwicklungsapparates und lasse den Druck langsam ansteigen. Die Linien verbreitern sich, die Entladung wird hellglänzend und bei einigen Zentimetern Quecksilbersäule beobachtet man deutlich und scharf die Selbstumkehr bei H_a und etwas weniger scharf bei H_β . Mit wachsendem Druck wird die Erscheinung immer ausgeprägter, bis schließlich die Entladungen nicht mehr durch das Rohr hindurchzugehen vermögen. Um die Kapillare und die Kittung der Verschlussplatten vor der entwickelten Wärme zu schützen, tauche man die Röhre in ein Wassergefäß mit Beobachtungsfenster, und isoliere die Elektroden von dem Wasser durch aufgestülpte Gummischläuche.

Daß diese Selbstumkehr eine Absorptionerscheinung ist, daß mithin der Wasserstoff im leuchtenden Zustand die Fähigkeit zu absorbieren erhält, steht wohl außer Zweifel. Immerhin sind folgende Kontrollexperimente von Interesse.

Zunächst betrachten wir die Röhre in Querdurchsicht, indem ein Bild der Kapillaren auf den Spalt des Spektroskops entworfen wird. Die Linien erscheinen dann weniger verbreitert und die Selbstumkehr ist unter Verwendung eines Prismas, also bei geringer Dispersion, nicht mehr zu bemerken. Der Versuch beweist zunächst, daß große Schichtdicken nötig sind, um die Absorption bei geringer Dispersion des Spektralapparates deutlich hervortreten zu lassen. Zweitens wird man auf die Erscheinung dieselbe Schlußweise anwenden müssen, wie auf den bekannten Selbstumkehrversuch mit Bogenlampe und Natriumflamme: es müssen längs der Kapillaren Ungleichheiten der Emissionsfähigkeit (wir sagen nicht der

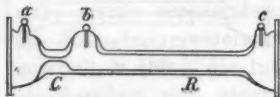


Fig. 3.

Temperatur) vorhanden sein, um Selbstumkehr zu bewirken. Wir können darum einen dem eben genannten analogen Versuch anstellen. Wir nehmen eine Röhre wie Fig. 3. *C* ist ein Kapillar-

rohr von ca. $\frac{3}{4}$ cm Länge, 1 mm lichter Weite, *R* ein weiteres Rohr, 8 cm lang, 9 mm lichte Weite. *a*, *b*, *c* sind Elektroden. Wir füllen das Rohr mit Wasserstoff von einigen Zentimetern

Druck, entwerfen mit einer Linse ein Bild des zum Punkt verkürzten C auf den Spalt des Spektroskops, und verfahren wie folgt:

1. Wir lassen die Kondensatorentladung nur durch $a-b$, d. h. durch die Kapillare C gehen. Das schmale, bandförmige Spektrum zeigt dann keine Selbstumkehr in H_α oder H_β , da die Kapillare und damit die absorbierende Schicht zu kurz ist.

2. Wir schicken die Entladung nur durch $b-c$, d. h. nur durch das weitere Rohr R . Die Linse sammelt Strahlen von R zu einem unscharfen Fleck auf dem ganzen Spalt des Spektroskops, und es entsteht ein Spektrum mit nur schwach verbreiterten Linien, von erheblich geringerer Intensität wie unter 1., ohne Selbstumkehr.

3. Wir lassen die Entladung durch $a-c$, d. h. durch C und R hintereinander gehen. Wir sehen dann die Linie H_α wie in Fig. 4. R_1 ist die schwach verbreiterte Linie, herrührend von R . C_1 ist die stark verbreiterte sehr helle Linie, herrührend von C , die nunmehr deutlich umgekehrt erscheint.



Fig. 4.

Hier spielt also C die Rolle der Bogenlampe, R die Rolle der Natriumflamme, und aus dem Versuch geht hervor:

daß die Erscheinung in der Tat durch Absorption in R hervorgerufen wird;

daß, wie aus 1. folgt, Wasserstoff die H_α -Linie nur dann absorbiert, wenn er leuchtet, wenn er sich also in ionisiertem Zustande befindet.

Für H_β ließ sich die ohnehin nicht sehr starke Erscheinung nicht beobachten.

Es folgt aber selbstverständlich nicht, daß wir es mit Temperaturstrahlung, und demzufolge mit Temperaturunterschieden in C und R als Ursache zu tun hätten. Denn der Schluß, den man beim Bogenlampen-Natriumflamme-Versuch gewöhnlich macht, daß nämlich zur Erzeugung von Selbstumkehr verschiedene Temperatur nötig sei, läßt sich nicht umkehren, und streng genommen auf die Natriumflamme ebensowenig anwenden wie hier. Es genügt, daß die Na-Flamme die D -Linien absorbiert, und schwächer emittiert, ohne daß man die Strahlung der Flamme als Temperaturstrahlung aufzufassen braucht.

Es sei bemerkt, daß der Versuch nicht ohne weiteres gelingt. C muß so kurz sein, daß es keine Selbstumkehr zeigt, und die Stromintensität so gering, daß die Entladung in R nicht von vielen helleuchtenden Streifen durchsetzt ist, weil sonst auch R allein Selbstumkehr zeigt. Man gelangt erst nach einigem Probieren mit den Dimensionen der Röhre und der Art der Entladung zum Ziel. Die Erscheinung ist aber von mehreren Beobachtern deutlich konstatiert worden.

Schlußfolgerungen.

Wenn man die einfache Tatsache der Selbstumkehr nicht als beweiskräftig ansehen will, so zeigt doch unser letzter Versuch zur Evidenz, daß Wasserstoff (und damit auch wohl andere Gase) im sogenannten „ionisierten“ Zustande und *nur dann* die Fähigkeit erlangt, gewisse Strahlen, die er emittiert, zu absorbieren. Wenn dies so ist, dann dürfen wir im Rahmen heutiger Anschauungen folgende Schlüsse ziehen: wir nehmen an, daß Emissions- und Absorptionsfähigkeit gleiche Ursachen haben, insofern sie beruhen auf der Schwingungsfähigkeit gewisser molekularer Gebilde, etwa der Elektronen. Nun haben wir durch Experiment bewiesen, daß Absorptionsfähigkeit im gewöhnlichen Zustande des Gases nicht, wohl aber im „ionisierten“ Zustande besteht. Oder, in der Bildersprache moderner Theorien zu reden: die Elektronen besitzen nur im isolierten Ion, nicht im Molekularverbande die erforderliche Schwingungsfähigkeit. (Wem dieser Schluß zu weit geht, der möge sagen, die Absorptionsfähigkeit sei geknüpft an eine Störung des molekularen Gleichgewichtszustandes.) Nun beruht nach unserer Auffassung die Emissionsfähigkeit auf derselben Ursache. Also gelangen wir auf diesem durch Experimente gestützten Wege zu den Anschauungen moderner Theorien, die die *isolierten* Ionen als Erzeuger des Leuchtens betrachten, ihnen aber diese Fähigkeit innerhalb des Molekularverbandes absprechen. Zu diesem Schlusse können wir nicht gelangen, wenn wir nur von der Tatsache der Emission ausgehen. Denn wir dürfen offenbar nur sagen, es sei *bisher kein Mittel gefunden*, die hier betrachteten Gase zur Lumineszenz zu bringen, ohne daß gleichzeitig Ionisation eintritt.

Wenn nun sehr verdünnte Gase keine solchen Absorptionserscheinungen zeigen, so bedeutet dies nach unserer Auffassung nur, daß sie unterhalb der Beobachtungsgrenze liegen. In der Tat ist leicht einzusehen, daß mit wachsender Stromdichte die Ionisierung, d. h. die Zahl der schwingungsfähigen Gebilde und damit die Emission und Absorption wachsen muß (wobei natürlich noch andere Faktoren, wie z. B. die Amplitude der Elektronenschwingungen usw. mitsprechen können). Erst bei großen Stromdichten, wie wir sie in engen Röhren und bei hohem Druck und dadurch bedingter hoher Entladespannung des Kondensators erzeugen können, tritt das Absorptionsphänomen deutlich genug in den Bereich der Beobachtung. Ob sämtliche Spektrallinien es zeigen, müßte durch Untersuchung auf Selbstumkehr mit feinen Hilfsmitteln (große auflösende Kraft der Instrumente) festgestellt werden.

Es wäre nun sehr interessant, das Verhältnis der Emission zur Absorption zu untersuchen, ob sie ihr proportional wächst (dann käme es nur auf die Zahl der Ionen an) usw. Aber diese Versuche auszuführen, bietet sehr große Schwierigkeiten, da bei der Inkonstanz des Entladungslichtes bei höheren Gasdrücken photometrische Messungen unmöglich sind. Vielleicht könnten Versuche mit trägen aber hochempfindlichen Thermosäulen, oder mit einem anderen Apparat, der auf Mittelwerte der Strahlung reagiert, zum Ziele führen.

Endlich sei noch eines Einwandes gedacht, den man gegen den Versuch 1 auf p. 521 machen könnte. Um den Versuch ganz exakt auszuführen, hätten wir das Gas in Röhre *R* durch äußere Wärmezufuhr auf denselben Druck und dieselbe Temperatur bringen müssen, wie im leuchtenden Zustande. Dieser Einwand ist aber nicht berechtigt. Denn wenn wir hier unter „Temperatur“ des Gases diejenige jedenfalls sehr niedrige Temperatur verstehen wollen, die ein in die Röhre eingeschmolzenes Thermoelement zeigen würde, so wäre der Versuch unnötig, da es genügend bekannt ist, daß Gase selbst bei sehr hohen Temperaturen keine Emission und Absorption von der Art hervorbringen, wie wir sie durch elektrische Entladungen erzeugen. Wenn wir aber annehmen, daß diese Art der Temperaturmessung nicht den richtigen, sondern einen viel zu geringen Wert ergebe, so ist der Einwand berechtigt. Die

experimentelle Prüfung würde dann aber auf die sattem bekannten Schwierigkeiten stoßen, die sich den Versuchen, Luminescenz durch bloße Temperatursteigerung hervorzurufen, entgegenstellen. Und selbst wenn es gelänge, diese Schwierigkeiten zu überwinden, würde man bei diesen hohen Temperaturen wohl zweifellos Ionisation als Begleiterscheinung finden. Man vergleiche übrigens zu dieser Frage das im folgenden Abschnitt beschriebene Experiment.

Versuche mit dem Quecksilberlichtbogen.

Nach Abschluß der vorstehend beschriebenen Versuche erschien eine interessante Arbeit von Küch und Retschinsky¹⁾, die für den Quecksilberlichtbogen im Vakuum deutlich Absorption derjenigen Strahlen nachweist, die er emittiert, und wahrscheinlich macht, daß seine Strahlung in mancher Beziehung ähnliche Gesetze befolgt, wie die Temperaturstrahlung. Um diese Untersuchung mit feineren photometrischen Hilfsmitteln weiter zu verfolgen, wurden mir die benutzten Quarzröhren von der Firma W. C. Heraeus in Hanau freundlichst leihweise überlassen. Ich spreche auch an dieser Stelle sowohl der Firma, wie den Herren Küch und Retschinsky meinen besten Dank aus.

Zunächst schien mir von Interesse, festzustellen, ob auch beim Quecksilberbogen die Absorptionsfähigkeit eng mit der Emissionsfähigkeit verknüpft ist, d. h. also, ob sie nur so lange existiert, als der Dampf leuchtet. Zu diesem Zwecke hätte man den Quecksilberdampf durch Erhitzen auf dieselbe Temperatur und Dichte bringen müssen, wie im leuchtenden Zustande. Dies schien mir indessen kaum realisierbar, und so wurde eine einfachere Methode gewählt, die zwar viele Einwände und keine bündigen Schlüsse erlaubt, aber immerhin des Versuches wert ist. Die Heraeusschen Lampen (40 cm lange Quarzröhren mit angeschmolzenen planparallelen Verschlußquarzplatten) wurden genau wie in Fig. 1 montiert, und jede durch einen besonderen Stromkreis von 220 Volt (Städtisches Elektrizitätswerk, Dreileitersystem, 440 Volt) zum Leuchten

1) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 22. p. 852. 1907.

gebracht. Im Fernrohr F des Spektrometers C_1PF befand sich an Stelle des Fadenkreuzes eine Rubenssche Thermosäule in Verbindung mit einem Kugelpanzergalvanometer. Die starke gelbe Doppellinie des Quecksilberbogens wurde mit der Thermosäule zu Deckung gebracht, und die Intensität der Röhren so reguliert, daß beide Röhren L und A zusammen denselben Galvanometerausschlag erzeugten wie Röhre L allein, nachdem man A ausgelöscht hatte. Dies bedeutet, daß A genau so viel emittiert, als es von dem L -Licht absorbiert. Wenn wir nun A durch plötzliche Stromunterbrechung auslöschen, so ist anzunehmen, daß Dichte und Temperatur des Quecksilberdampfes sehr viel langsamer abnehmen, als das Leuchten bzw. die Ionisation. Ist es doch bekannt, daß die Quecksilberlampe mit Wechselstrom selbst sehr hoher Periode nicht betrieben werden kann, daß also der Ionisationszustand schon nach sehr kleinen Bruchteilen einer Sekunde, vielleicht $\frac{1}{10000}$ oder weniger, nicht mehr existiert. Dagegen werden wir annehmen dürfen, daß Druck und Temperatur vielleicht erst nach einigen zehntel Sekunden sich erheblich geändert haben werden. Der Dampf bleibt also noch einige Zeit lang im Zustande hoher Temperatur und Dichte, nachdem er aufgehört hat zu leuchten. Ob er auch aufgehört hat zu absorbieren, soll nun folgender Versuch zeigen. Wir beobachten die Einstellung des Kugelpanzergalvanometers in dem Moment, in welchem wir A auslöschen. Wenn die Absorptionsfähigkeit länger bestehen bleibt als das Leuchten von A , dann muß die Skala offenbar zurückschwingen, da ja während dieser Zeit nur L allein leuchtet, und ein Teil seiner durch A gehenden Strahlung absorbiert wird. Erst wenn die Absorptionsfähigkeit verschwunden ist, wird die Skala wieder auf dem alten Platze angelangt sein, da wir ja beide Röhren so abgestimmt hatten, daß L allein dieselbe Ablenkung hervorruft, wie L und A zusammen, wenn A sich im nicht absorbierenden Zustand befindet. Der Versuch ergab nicht die leiseste Bewegung der Galvanometernadel. Die Empfindlichkeit dieses Versuches hängt offenbar von der Trägheit des Systems Thermosäule-Galvanometer ab. Kontrollversuche ergaben, daß eine Abschwächung der Spalthelligkeit um die halbe Größe der absorbierten Intensität für die Dauer von $\frac{1}{10}$ Sek. genügte,

um ein deutliches Zucken der Galvanometerskala zu bewirken. Es ist also bewiesen, daß schon nach mindestens $\frac{1}{10}$ Sek. die Absorptionsfähigkeit auf einen unmeßbaren Betrag gesunken ist, und wenn wir unsere Schätzung über das Abklingen von Dichte und Temperatur als richtig annehmen wollen, so wäre damit erwiesen, daß der Quecksilberdampf nur im leuchtenden Zustande absorbiert.

Über die weiteren Versuche mit den Heraeus'schen Röhren sollen Mitteilungen folgen.

Bonn, Physik. Institut d. Universität, September 1907.

(Eingegangen 5. Oktober 1907.)

7. Zur Physik der Flamme; von Heinrich Mache.

(Mitgeteilt aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
Mathem.-naturw. Kl. 113. Abt. IIa. März 1904; 116. Abt. IIa. Juli 1907.)

(Zweite Mitteilung.¹⁾)

Strömt ein homogenes Knallgas, etwa ein Leuchtgas-Luftgemisch aus einer zylindrischen Röhre aus und wird es entzündet, so hat die Brennnfläche bekanntlich die Form eines Kegels. Es ist dies die innere, je nach dem Mischungsverhältnis grün bis violett leuchtende Fläche, in der sich das zuströmende Knallgas entzündet und in der brennendes und unverbranntes Gas sozusagen unvermittelt aneinander grenzen.²⁾ Auf der einen Seite dieser Fläche herrscht die Entzündungstemperatur, auf der anderen Seite die hohe Verbrennungstemperatur. Da hier unmittelbar nach der Entzündung die Wärmeverluste an die Umgebung sich noch nicht geltend gemacht haben, so bezeichnet diese Seite der Brennnfläche zugleich die heißeste Stelle der Flamme.

Es wurde nun bereits bemerkt, daß der Öffnungswinkel 2γ des Brennkegels (Fig. 1) in einer einfachen Beziehung zur Strömungsgeschwindigkeit u und der zur Brennnfläche normalen Explosionsgeschwindigkeit des Knallgases c steht. Es ist nämlich die Projektion auf die zur Kegelfläche errichtete Normale NN' gleich der normalen Explosionsgeschwindigkeit, d. h. es ist $c = u \sin \gamma$. Man kann also durch Beobachtung von u und γ das c angenähert bestimmen.³⁾

1) Erste Mitteilung: Ann. d. Phys. 10. p. 408. 1903.

2) Der Übergang von der Entzündungs- zur Verbrennungstemperatur erfolgt in außerordentlich kurzer Zeit. Vgl. darüber z. B. B. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. 77. p. 887. 1906.

3) Auf die korrektere Methode von Gouy-Michelson zur Bestimmung der normalen Explosionsgeschwindigkeit, welche auch für nicht kegelförmige Brennnflächen gilt, werden wir später zu sprechen kommen. Ich möchte hier auch erwähnen, daß mir bei Abfassung meiner ersten Mitteilung die Arbeiten von Gouy und Michelson leider entgangen

Derartige Messungen ergeben nun das überraschende Resultat, daß diese normale Explosionsgeschwindigkeit verhältnismäßig sehr gering ist und z. B. bei der explosibelsten Leuchtgas-Luftmischung 0,5 m/sec, bei der explosibelsten Wasserstoff-Sauerstoffmischung 10 m/sec nicht übersteigt.

Mit diesem Ergebnis stehen eine Reihe von Tatsachen scheinbar im Widerspruch. Erstens ist es ja bekannt, mit welcher außerordentlichen Heftigkeit Gasexplosionen im allgemeinen in größeren Räumen verlaufen, und daß die Schnelligkeit, mit der sich hierbei die Entzündung fortpflanzt, die oben gegebenen Werte bedeutend übertrifft.

Zweitens haben die Messungen von Berthelot, von Mallard und Le Chatelier und von Dixon direkt gezeigt, daß sich die Flamme in mit Knallgas gefüllten Röhren, an deren einem Ende die Entzündung eingeleitet wurde, von da mit zuerst rasch anwachsender, später konstant werdender Geschwindigkeit bewegt, und daß diese schließlich erreichte Endgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit der „Explosionswelle“, um vieles größer ist, als die oben gegebenen Zahlen. Selbst bei Gemengen von relativ geringer Explosibilität trifft dies zu, in besonders hohem Maße aber bei den Gemengen höherer Explosibilität, für welche die Arbeiten der genannten Forscher zu dem bemerkenswerten Ergebnis führten, daß sich hier die in der Röhre schließlich erlangte Geschwindigkeit der Flamme außerordentlich an die Molekulargeschwindigkeit, also auch an die Schallgeschwindigkeit, wie sie in dem brennenden Gasgemisch herrscht, annähert. Diese zuletzt erwähnte Gesetzmäßigkeit scheint nicht nur für gasförmige, sondern auch für flüssige und feste Explosivstoffe zu bestehen. Wenigstens haben Untersuchungen Berthelots an einigen dieser Körper zu Zahlen geführt, welche eine derartige Deutung zulassen.¹⁾

Eine dritte Erscheinung, welche gleichfalls auf Grund der geringen normalen Explosionsgeschwindigkeit nicht erklärt werden kann, ist die in die Theorien der inneren Ballistik

waren. Dadurch wird auch die Bemerkung hinfällig, die sich dort als Fußnote auf p. 410 vorfindet. Michelson hat bereits im Jahre 1889 die Brauchbarkeit dieser, im Prinzip von Gouy herrührenden Methode überzeugend dargetan.

1) Vgl. darüber: W. Nernst, Theoretische Chemie. 2. Aufl. p. 626.

von manchen Autoren eingeführte sogenannte „äußere Entzündung“. Wird kolloidales Pulver mit würfel- oder röhrenförmigem Korn an einer Stelle entzündet, dann pflanzt sich zunächst die Entzündung so gut wie momentan über die Oberflächen aller Würfel oder Röhren fort, aus denen die Ladung besteht, um dann erst, ungleich langsamer, senkrecht gegen die Oberfläche in das Innere des Kornes vorzudringen. In der Tat brennt das Pulver in äquidistanter Fläche ab, so daß die Kornform gewahrt bleibt: Würfel bleibt Würfel, Röhre bleibt Röhre. Der Beweis wurde erbracht durch die Beobachtung erloschener Reste und eine Bestätigung liegt auch darin, daß die Verbrennungsdauer des Kornes der Korndicke proportional ist.¹⁾ Ein derartiges Verhalten ist nur möglich, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion von einem Korn zum andern, also die Oberflächengeschwindigkeit der Explosion, groß ist gegenüber der Verbrennungsgeschwindigkeit des Kornes, d. h. also gegenüber der Geschwindigkeit, mit der die Explosion senkrecht zur Brennofläche fortschreitet.

Angesichts der erwähnten Tatsachen drängt sich nun die Frage auf, wie es möglich ist, daß ein und derselbe Verbrennungsprozeß das eine Mal mit relativ kleiner, das andere Mal mit so großer Geschwindigkeit in die unverbrannte Substanz fortgeleitet wird. In den folgenden Ausführungen wird versucht, diese Frage zu beantworten. Hierbei beschränken wir uns auf den Fall, daß die Verbrennung offen, also unter normalem Luftdruck vor sich geht. Im geschlossenen Gefäß wird durch den steigenden Druck sowohl das Flammengas, wie der Explosivkörper adiabatisch komprimiert und hierdurch einerseits die Verbrennungstemperatur erhöht, andererseits die noch nicht entzündete Masse vorgewärmt. Aus beiden Gründen steigt die Explosionsgeschwindigkeit. Bei offener Flamme hingegen kann ein derartiger Effekt nur eintreten, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion die Schallgeschwindigkeit übersteigt. Bis zu dieser Grenze bestimmen chemische Natur und Anfangstemperatur der explosiblen Substanz eindeutig diese Größe.

1) C. Cranz, Ballistik p. 257; Enzyklopädie d. mathem. Wiss. IV., Heft 2. 1903.

Es wurde bereits mehrfach versucht, die Riemannsche Theorie der Verdichtungsstöße, welche zuerst E. Mach und J. Sommer¹⁾, später P. Vieille²⁾ auf die als Knall gehörte, von einem explosiblen Präparat in die umgebende Atmosphäre ausgehende Schallwelle erfolgreich angewendet haben, auf die Fortpflanzung der Verbrennung im Explosivkörper selbst anzuwenden. Nach dieser Auffassung löst die von der Entzündungsstelle ausgehende Stoßwelle die chemische Reaktion aus und trägt die Explosion mit sich fort. Daß diese Theorie dann Berechtigung haben kann, wenn die Explosion bereits Überschallgeschwindigkeit erreicht hat, wollen wir durchaus nicht bestreiten. Daß aber noch weit unter dieser Grenze in einem homogenen Explosivkörper, z. B. in einem homogenen Knallgase und in offenem Gefäß bei kontinuierlicher Verbrennung³⁾ derartige Verdichtungsstöße nicht auftreten, liegt auf der Hand. Gerade hier muß aber die Untersuchung einsetzen. In der Tat fragt es sich, wie die Explosionsgeschwindigkeit von den durchaus niedrigen normalen Werten zunächst zu höheren, aber noch immer beträchtlich unter Schallgeschwindigkeit liegenden Werten ansteigen kann. Daß bei den explosibelsten Stoffen, wo diese Steigerung über die Schallgeschwindigkeit hinausführt, die jetzt auch bei offener Verbrennung eintretende adiabatische Kompression des Explosivkörpers mitbestimmend wird, unterliegt keinem Zweifel.

Kehren wir nun zur Betrachtung des Flammenkegels zurück, der sich in einem durch eine zylindrische Röhre strömenden, homogenen Knallgas stationär erhält. Auch hier können wir ersichtlich zwei verschiedene Explosionsgeschwindigkeiten unterscheiden. Zunächst erfolgt senkrecht zur Brennofläche die Fortleitung der Explosion mit der normalen Explosionsgeschwindigkeit c . Diese, unter der Strömungsgeschwindigkeit des Knallgases liegend, wäre aber allein nicht imstande den Brennkessel stationär zu erhalten; denn sie treibt ihn nur mit der Geschwindigkeit $u \sin^2 \gamma$ der Strömung entgegen. Es

1) E. Mach u. J. Sommer, Wiener Ber. 75. p. 128. 1877.

2) P. Vieille, Compt. rend. 126. p. 31. 1898.

3) Die Bunsensche Theorie der Partialexplosionen ist gegenwärtig wohl allgemein aufgegeben.

würde sich also die Flamme vom Brennerrohr abheben und erlöschen. Da dies nicht eintritt, sind wir zur Annahme gezwungen, daß sich die Basis des Kegels mit der Geschwindigkeit $C = u$ der Strömung entgegenbewegt, d. h. daß am Rande der Brennfläche, etwa unter dem Winkel γ gegen diese, sich die Explosion mit der Geschwindigkeit der Strömung in das unverbrannte Gasgemisch fortpflanzt. Es ist einleuchtend, daß dann auch die übrigen Teile der Brennfläche stationär erhalten bleiben werden, indem sie sich jederzeit im selben Maße, in dem sie von der Strömung in die Höhe getragen werden, vom stationären Rande der Brennfläche her ergänzen.¹⁾ In der Tat wird sich ja doch ein in A befindliches Flammen- teilchen, durch die Strömung und die normale Explosionsgeschwindigkeit getrieben, längs der Mantelfläche des Kegels bewegen müssen.

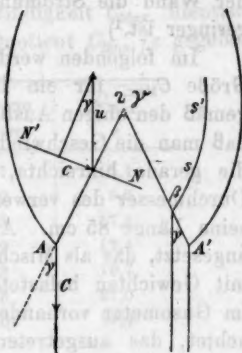


Fig. 1.

Steigert man die Strömungsgeschwindigkeit, so wird der Brennerkegel steiler und höher, bis er bei einem vom Mischungsverhältnis abhängigen, kritischen Wert sich vom Brennerrohr abhebt und erlöscht. Indem sich also der Rand des Kegels unter immer spitzerem Winkel gegen das zuströmende Gas einstellt, erhält er zunächst die Fähigkeit, mit der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeit dem Gasstrom entgegenzueilen und sich so stationär zu erhalten. Erhöht man aber die Strömungsgeschwindigkeit bis zum Erlöschen der Flamme, so bezeichnet dieser Wert den Maximalwert $C_{\text{Max.}}$, mit dem die Explosion vom Rande der Brennfläche aus in das Gas vordringen kann und der Winkel, den jetzt die Brennfläche mit der Strömungsrichtung einschließt, diejenige Richtung, in welcher die Explosion mit diesem Maximalwert fortschreitet. Als minder wesentlich sei hier nur kurz bemerkt, daß der Winkel an der

1) Das Knattern der Flamme kurzröhriger Bunsenbrenner rührt von dieser, fortwährend vom Rande aus erfolgenden Neuentzündung her.

Basis des Kegels sich nicht genau mit dem halben Öffnungswinkel γ deckt. Er ist vielmehr stets größer, schon deshalb, weil die Brennfläche an der Basis eine Verbiegung aufweist, die hauptsächlich dadurch bestimmt ist, daß dort in der Nähe der Wand die Strömungsgeschwindigkeit infolge der Reibung geringer ist.¹⁾

Im folgenden werden zunächst einige Bestimmungen der Größe C_{Max} für ein Leuchtgas-Luftgemisch mitgeteilt, die gemäß den obigen Ausführungen in der Weise erhalten wurden, daß man die Geschwindigkeit des Knallgasstromes beobachtete, die gerade hinreichte, um die Flamme zu erlöschen. Der Durchmesser des verwendeten Brennerrohres betrug 0,765 cm, seine Länge 85 cm. An ihm war unten ein weiteres Rohr angesetzt, das als Mischkammer diente. Die Luft wurde einem mit Gewichten belasteten Glockengasometer entnommen, der im Gasometer vorhandene Druck mit einem Manometer beobachtet, das ausgetretene Luftquantum aus dem Sinken der Gasometertrommel unter Voraussetzung isothermer Ausdehnung berechnet. Das Leuchtgas²⁾ wurde direkt aus der Leitung zugeführt, das Quantum vermittelt einer mehrmals kubizierten und mit Manometer versehenen Präzisionsgasuhr bestimmt. Es war nach dem Passieren der Gasuhr mit Wasserdampf so gut wie gesättigt, hingegen hatte die Luft, da sie dem Gasometer unmittelbar nach der Füllung entnommen wurde, nur den geringen Feuchtigkeitsgehalt der Luft des Beobachtungsraumes.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Spalte den

1) Es ist wohl bekannt, daß es gleichfalls unwesentlich ist, daß wir uns den Brennkegel am Ende des Brennerrohres aufsitzen denken. Kegel von gleicher Form lassen sich auch im Rohre oder in kleiner Entfernung über dem Rohre erhalten. Um die Flamme ins Rohr zu bringen, ist es nur nötig das Ende von außen, etwa mit einer Stießflamme, anzuheizen. Der Kegel zieht sich, nach kurz dauerndem Vibrieren zwischen den beiden Lagen, hinein und wandert dann in dem Maße, in dem das Rohr von ihm selbst erhitzt wird, langsam nach unten. Auch über dem Rohre läßt sich der Flammenkegel, etwa auf einem Ring aus Platindraht von der gleichen Öffnung, wie das Brennerrohr aufsitzend, erhalten.

2) Der Heizwert des zu diesen Messungen verwendeten Leuchtgases betrug rund 4900 Cal. Es stammte aus dem Innsbrucker städtischen Werke.

Prozentgehalt der Mischung an Leuchtgas, in der zweiten die (nach der Gouy-Michelsonschen Methode gemessene) normale Explosionsgeschwindigkeit c , in der dritten die Strömungsgeschwindigkeit, bei welcher das Abreißen der Flamme erfolgte, also diejenige Größe, die nach den obigen Ausführungen mit der maximalen Explosionsgeschwindigkeit $C_{\text{Max.}}$ identisch ist. In der vierten Spalte ist der Quotient $C_{\text{Max.}}/c$ gegeben.

Proz.	$c \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$C_{\text{Max.}} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$\frac{C_{\text{Max.}}}{c}$
10,53	19,9	107	5,4
11,56	23,2	222	9,6
12,14	25,0	433	17,3
14,39	32,2	559	17,4
14,72	33,2	653	19,7
15,26	34,9	733	21,0
15,62	36,1	880	24,4

Wir sehen aus diesen Zahlen, daß selbst bei den im Vergleich zu anderen explosiven Mischungen relativ wenig explosiblen Leuchtgas-Luftgemengen die maximale Explosionsgeschwindigkeit die normale um vieles übertrifft. Auch sieht man, daß mit wachsendem Leuchtgasgehalt und gleichzeitig steigender Explosibilität der Wert $C_{\text{Max.}}$ etwa linear, der Quotient $C_{\text{Max.}}/c$ hingegen zuerst schnell, später langsamer anwächst.

Der geringe Gasdruck in der Leitung gestattete nicht den Prozentgehalt des Leuchtgases in der Mischung noch weiter zu erhöhen und so den Höchstwert der maximalen Explosionsgeschwindigkeit zu bestimmen, der offenbar erst in der explosibelsten Mischung, die nahe bei 17 Proz. Leuchtgasgehalt liegt, erreicht worden wäre. Falls eine Extrapolation gestattet ist, so würde aus ihr folgen, daß dieser Höchstwert 10 m/sec nicht wesentlich übersteigt.

Fassen wir das bisher Gesagte zusammen, so kommen wir zu der folgenden Vorstellung über das Fortschreiten einer auf einer Fläche in einem homogenen Explosivkörper eingeleiteten Verbrennung. Ist MN diese Fläche, so pflanzt sich in ihren mittleren Partien die Explosion in der Richtung der

zur Fläche errichteten Normalen mit der Geschwindigkeit c fort. Am Rande der Fläche hingegen ist die Explosion auch seitlich gerichtet und ihre Geschwindigkeit erreicht da in einer bestimmten, etwa durch den Winkel Θ gegebenen Richtung einen Maximalwert $C_{\text{Max.}}$, der c um vieles übertrifft.



Fig. 2.

Um dieses polare Verhalten im Fortschreiten der Brennsfläche zu begründen, wollen wir uns wieder der schon früher eingeführten Vorstellung bedienen, daß die Fortpflanzung der Verbrennung im Wesen ein Wärmeleitungsprozeß ist, d. h. daß die Entzündung der Gasschichten, welche der Brennsfläche anliegen, dann erfolgt, wenn sie durch Wärmeleitung bis zur Entzündungstemperatur erhitzt sind. Hierbei wird der durch Strahlung übergeführte Wärmebetrag vernachlässigt, eine Vernachlässigung, die bei gasförmigen Explosivstoffen mit hinreichender Annäherung, bei flüssigen oder festen Explosivstoffen vollkommen zutrifft. Die verschieden geschwinde und verschieden gerichtete Fortpflanzung der Entzündung senkrecht und schräg zum Rande der Brennsfläche muß dann durch Verschiedenheit in der Intensität des Wärmestromes nach beiden Richtungen begründet sein und wir werden im folgenden versuchen, diese Verschiedenheit molekularmechanisch zu erläutern.

Bedienen wir uns zunächst einer in der Flamme selbst auftretenden hydrodynamischen Analogie:

Tritt ein Knallgasstrom vom Querschnitt q senkrecht in die Brennsfläche XY , etwa mit der Geschwindigkeit c , so muß der Kontinuität halber diese Strömungsgeschwindigkeit nach dem Passieren der Brennsfläche um so viel gesteigert sein, daß $q\varrho c = q'\varrho' c'$ ist, wenn ϱ' und c' Dichte und Strömungsgeschwindigkeit des brennenden Gases bezeichnen, also des Gases nach dem Passieren der Fläche XY . Bei der in der Brennsfläche vor sich gehenden Reaktion zwischen Sauerstoff und Brennstoff und der hierdurch gleichzeitig eintretenden Temperaturerhöhung und Verdünnung des Gases wird somit

der neugebildeten Molekel eine gegenüber der Bewegung der Komponenten erhöhte translatorische Bewegung verliehen, die in der Richtung der Z-Achse ihren Maximalwert erreicht und eine erhöhte molare Strömung veranlaßt.

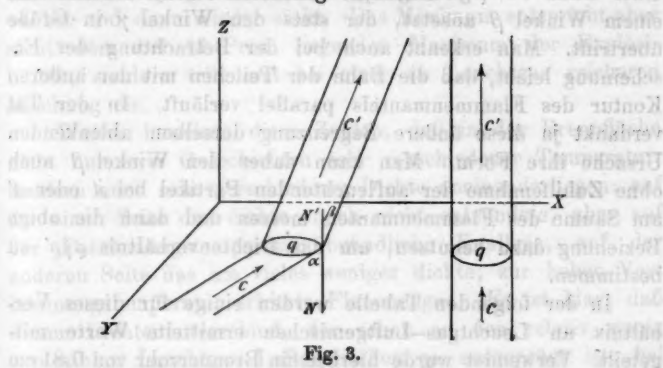


Fig. 3.

Ganz analog ist der Vorgang für den Fall, daß der Knallgasstrom mit der zur Brennpflanze errichteten Normalen NN' einen Winkel α einschließt. Auch hier wird aus Gründen der Kontinuität die Strömungsgeschwindigkeit von einem Wert c auf einen Wert c' erhöht werden, welcher jetzt der Gleichung $\cos \alpha \rho c = \cos \beta \rho c'$ entspricht, wobei wir β den Winkel nennen, welchen die Richtung des Gasstromes nach dem Passieren der Brennpflanze mit der Flächennormalen einschließt. Außerdem ist es aus dem oben Gesagten einleuchtend, daß diese Geschwindigkeitserhöhung nur die auf XY senkrechte Komponente von c betrifft, während die zu ihr parallele erhalten bleibt. Somit ist auch $c \sin \alpha = c' \sin \beta$. Aus der Vereinigung beider Gleichungen ergibt sich die Beziehung $\rho/\rho' = \tan \alpha / \tan \beta$. Der die Flamme speisende Gasstrom wird also durch den in der Brennpflanze eingeleiteten und sich dort auch nahezu momentan vollziehenden Prozeß der Verbrennung in der Richtung des zur Brennpflanze errichteten Lotes abgelenkt.

Man kann dieses Verhalten nach Gouy¹⁾ an jedem Bunsenbrenner demonstrieren, wenn man die Strömungsfäden

1) A. Gouy, Ann. chim. phys. (5) 18. p. 27. 1879.

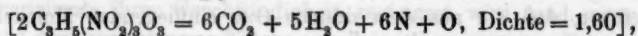
durch dem Gasgemisch beigemengten feinen Kohlenstaub sichtbar macht. Die in der Brennnfläche lebhaft aufleuchtenden Partikel bewegen sich dann durch den Flammenmantel in einer Bahn ss' (vgl. Fig. 1), die auf der Brennnfläche unter einem Winkel β ansetzt, der stets den Winkel γ in Größe übertrifft. Man erkennt auch bei der Betrachtung der Erscheinung leicht, daß die Bahn der Teilchen mit der äußeren Kontur des Flammenmantels parallel verläuft. In der Tat verdankt ja diese äußere Begrenzung derselben ablenkenden Ursache ihre Form. Man kann daher den Winkel β auch ohne Zuhilfenahme der aufleuchtenden Partikel bei A oder A' am Saume des Flammenmantels messen und dann die obige Beziehung dazu benutzen, um das Dichtenverhältnis ρ/ρ' zu bestimmen.

In der folgenden Tabelle werden einige für dieses Verhältnis an Leuchtgas-Luftgemischen ermittelte Werte mitgeteilt. Verwendet wurde hierbei ein Brennerrohr von 0,81 cm Durchmesser und 120 cm Länge. Die Messung der Gasströme erfolgte in der bereits oben beschriebenen Weise. Das Ausmessen des Winkels β geschah an photographischen Bildern der Flamme. Hierbei war nur eine Schwierigkeit zu überwinden, die darin bestand, daß Flammen, die mit einem Überschuß von Luft brennen (in unserem Falle Flammen mit einem Leuchtgasgehalt unter 17 Proz.), also oxydierende Flammen, nur Rudimente des Flammenmantels zeigen und schließlich nur aus dem Brennkegel allein bestehen. Doch gelang es leicht, auch hier den Flammenmantel sichtbar zu machen und zu photographieren, wenn man in das Knallgas Kupferchloridpulver oder gemahlene Flußspat einführte.

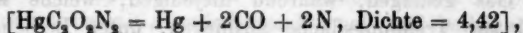
Proz.	c $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	γ	β	$\frac{\text{tg } \beta}{\text{tg } \gamma} = \frac{\rho}{\rho'}$
13,17	28,3	4° 5'	7° 40'	1,9
15,24	34,9	5 30	14 40	2,7
17,05	40,6	7 0	25 25	3,9
18,57	38,4	6 55	24 15	3,7
18,79	35,7	6 40	25 35	4,1
20,47	32,5	6 20	25 15	4,3
21,71	27,3	5 35	24 25	4,6
23,06	19,3	4 5	15 50	4,0

Die Zahlen der letzten Spalte geben das Verhältnis zwischen der Dichte des auf Entzündungstemperatur gebrachten Knallgases und des brennenden Flammengases. Man sieht, daß diese Größe mit steigendem Leuchtgasgehalt zu einem Maximum anwächst und dann wieder sinkt. Das Maximum entspricht aber nicht dem bei 17 Proz. liegenden Maximum der Explosibilität, sondern tritt erst bei einer an Leuchtgas reicheren Mischung ein.

Weiter beweisen diese Zahlen, daß in der Brennfläche nicht nur zwei Gasschichten sehr verschiedener Temperatur, sondern auch sehr verschiedener Dichte aneinanderliegen: auf der einen Seite das dichte, noch nicht entzündete, aber auf der Entzündungstemperatur befindliche Knallgas, auf der anderen Seite das um vieles weniger dichte, zur hohen Verbrennungstemperatur erhitzte Flammengas. Es ist klar, daß dieser Dichtenunterschied, der schon an den relativ wenig explosiblen Leuchtgas-Luftgemischen so ausgeprägt ist, bei den explosibelsten Gasgemischen, für welche die Entzündungstemperatur niedrig, die Verbrennungstemperatur hoch liegt, noch wesentlich höhere Werte annehmen kann und für flüssige und feste Explosivstoffe ganz enorme Größen erreicht. So läßt sich z. B. für Nitroglycerin



dessen Verbrennungstemperatur nach Wuič 3005° C. beträgt, das Verhältnis ρ/ρ' zu ungefähr 12000 berechnen, und für Knallquecksilber



das bei der Verbrennung von einem Grammäquivalent 116000 Cal. entwickelt, erhalten wir $\rho/\rho' = 34000$.

Es ist also das Charakteristische für eine jede Brennfläche, daß in ihr Gas von sehr hoher Temperatur und geringer Dichte an den Explosivstoff grenzt, der wesentlich niedrigere Temperatur und um vieles höhere Dichte aufweist. Die aus dem Gase in den Explosivstoff einfliegenden Molekel, welche durch Abgabe ihrer Energie die Explosion weiterleiten, haben somit hierbei den Übergang aus einem dünnen in ein bedeutend dichteres Medium zu vollziehen. Bei diesem Übergange, d. h. bei dem ersten im dichten Medium erfolgenden

Zusammenstoß werden sie, wie wir noch ausführlich erörtern wollen, abgelenkt und zwar von dem zur Fläche errichteten Lote. Sowie im oben behandelten Fall der vom dichten in das dünne Gas übertretende Gasstrom in der Richtung zum Lote gebrochen wird und, die praktische Realisierbarkeit des Falles vorausgesetzt, eine in entgegengesetzter Richtung erfolgende Strömung eine Ablenkung vom Lote erführe¹⁾, so wird auch die Richtung einer jeden einzelnen einfliegenden Molekel beim Übergang durchschnittsweise in gleichem Sinne abgelenkt, wenn auch natürlich nicht nach dem gleichen Gesetze. Die hierdurch entstehende Polarität in der Energieströmung erklärt dann zwanglos die besprochene Polarität in der Weiterleitung der Explosion vom Rande der Brennoffläche.

Es hat Maxwell, um das Gleiten verdünnter Gase an einer festen Wand und die Erscheinung der thermischen Effusion analytisch zu behandeln, eine Methode gegeben²⁾, der wir zwar hier aus leicht ersichtlichen Gründen nicht ganz folgen können, die wir aber doch zur Rechtfertigung unserer späteren speziellen Annahmen erwähnen müssen. Liegt molekular bewegtes Gas geringer Dichte und molekular ruhendes Gas großer Dichte unmittelbar aneinander, so wird dort ausgeführt, daß die aus dem dünnen Gas einfliegenden Molekel häufiger den Pol als den Äquator der Molekel des dichten Gases treffen werden und daß infolgedessen hauptsächlich die senkrecht zur Trennungsfläche ausfliegenden Molekel in das dichte Gas gelangen, während diejenigen, welche nahezu parallel zur Trennungsfläche ausfliegen, unter Beibehaltung ihrer Tangential- und Reversion ihrer Normalgeschwindigkeit von den obersten Molekelreihen des dichten Gases abprallen. Es ist ohne weiteres klar, daß diese Scheidung von „ab-

1) Auch bei der Effusion eines Gases wird das molar ungeordnete Gas molar geordnet, indem jede die Öffnung passierende Molekel durch den letzten in der Öffnung erfolgenden Zusammenstoß einen Geschwindigkeitszuwachs in der Richtung der Normalen erfährt. Umgekehrt erfährt die einfliegende Molekel beim ersten Zusammenstoß im dichten Gase im Durchschnitt eine Verminderung ihrer Normalkomponente.

2) Im Nachtrag zur Abhandlung „On stresses in rarified gases arising from inequalities in temperature“.

sorbierten“ und „reflektierten“ Molekeln bezüglich der dynamischen Wirkung des ersten Zusammenstoßes keine strenge sein kann, daß vielmehr hier alle Übergänge vorhanden sein müssen und daß auch die eindringenden, absorbierten Molekel beim Zusammenstoß, ähnlich wie die reflektierten, hauptsächlich eine Änderung der Normalkomponente ihrer Geschwindigkeit erfahren werden, wogegen die Tangentialkomponente viel weniger beeinflußt wird, ja für alle schräg eindringenden, aber noch nicht reflektierten Molekel nahezu vollkommen erhalten bleibt. Dann verläuft aber im Durchschnitt die ganze Erscheinung so, als ob jede eindringende Molekel beim ersten Zusammenstoß unter Einbuße eines Teiles ihrer Energie nach einem bestimmten Gesetze vom Lote gebrochen würde.

Auch ein von Jäger¹⁾ zur Ableitung der van der Waals'schen Zustandsgleichung benutzter Gedanke läßt uns zum gleichen Schlusse kommen. Jäger beweist, daß eine aus dichtem in verdünntes Gas oder in den leeren Raum übertretende Molekel beim Durchgang durch die Grenzfläche Arbeit gewinnt, so, als ob zwischen den Molekeln Abstoßungskräfte vorhanden wären. Es hat dies zur unmittelbaren Folge, daß die Molekel im Momente, wo sie die Grenzfläche passiert, einen Impuls in der Richtung der Flächennormalen erfährt, d. h. die Normalkomponente ihrer Geschwindigkeit gesteigert wird, und zwar ohne Änderung der zur Fläche parallelen Komponente. Daraus ergibt sich aber auch, daß, wenn umgekehrt die Molekel aus dem dünnen in das dichte Gas übertritt, dies einer in der Richtung der Flächennormalen zu leistenden Arbeit entspricht, zufolge deren sie mit verminderter Normal- und beibehaltener Tangentialgeschwindigkeit zum nächsten Zusammenstoß gelangen wird.

Auf diese Überlegungen gestützt, nehmen wir an:

1. Daß die ursprüngliche Geschwindigkeit c der Molekel und die durch den ersten Zusammenstoß veränderte c' mit dem Einfallslot in einer Ebene bleiben. Das gilt natürlich nicht für den einzelnen Stoß, sondern nur für den Mittelwert vieler.

1) G. Jäger, Wiener Ber. 101. p. 1520. 1892. Auch Winkelmann, Handbuch der Physik II, 2. p. 544. 1896.

2. Daß die in die Richtung der Ebene fallende Komponente hierbei erhalten bleibt. Sind also ϑ und ϑ' die Winkel, welche die Geschwindigkeitsvektoren mit dem Lote bilden, so gelte die Gleichung $c \sin \vartheta = c' \sin \vartheta'$.

3. Daß hingegen die Normalkomponente $c \cos \vartheta$ eine gewisse von ϱ und ϱ' abhängige Veränderung erfährt. Es sei also $c' \cos \vartheta' = c \cos \vartheta f(\varrho, \varrho')$. Ist $\varrho' > \varrho$, so muß jedenfalls $f(\varrho, \varrho') < 1$ sein.

Durch Vereinigung beider Gleichungen erhalten wir ferner auch die Beziehungen

$$\operatorname{tg} \vartheta = f(\varrho, \varrho') \operatorname{tg} \vartheta'$$

und

$$c^2 = c'^2 \sin^2 \vartheta' + c^2 \cos^2 \vartheta' [f(\varrho, \varrho')]^2.$$

Es ist wohl kaum nötig, eigens zu betonen, daß diese Annahmen, vor allem die zweite, durchaus nicht völlig den Tatsachen entsprechen werden und daß daher auch die Resultate nach der Auffindung direkterer Methoden möglicherweise erheblicher Korrekturen in quantitativer Beziehung bedürfen werden.

Wir betrachten nun den folgenden Fall:

Die für Wärme undurchdringliche Wand AB trenne brennendes und unentzündetes Gas. Nur durch eine in der

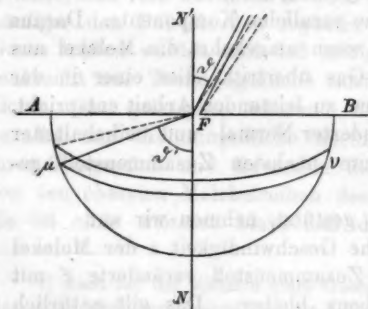


Fig. 4.

Wand befindliche Öffnung von der Größe F sei das Fortschreiten der Verbrennung in das unter AB befindliche Knallgas ermöglicht. Wir fragen nach der Dichte der Energie- oder Wärmeströmung in den verschiedenen Richtungen, einer Größe, die gemäß der oben entwickelten Anschauung der Geschwindigkeit proportional ist, mit der sich die Ex-

plosion von F aus nach den verschiedenen Richtungen, unmittelbar nach Einleitung des Vorganges fortpflanzt. Denken wir uns also um F , in der aus der Fig. 4 ersichtlichen Weise,

mit dem Radius Eins eine Halbkugel konstruiert, so handelt es sich um die Berechnung der Energie, welche die von oben aus dem brennenden Gase einfliegenden Molekel durch die verschieden gelegenen Flächenelemente dieser Halbkugel tragen, wobei es im voraus aus Gründen der Symmetrie einleuchtet, daß diese Energieströmung nur von dem Winkel ϑ oder ϑ' , dagegen nicht vom Azimut abhängen kann und daher längs der Zone

$$\mu v = 2 \pi \sin \vartheta' d \vartheta'$$

überall den gleichen Wert hat. Wir wollen ferner bedenken, daß die Geschwindigkeit der Molekeln des brennenden Gases viel größer ist als die des noch nicht entzündeten Gases, so daß wir uns das letztere molekular ruhend denken können. Es heißt dies nichts anderes, als daß die Wurzel aus der Differenz der Quadrate der Molekulargeschwindigkeiten in den beiden Gasarten sich mit der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Molekel des brennenden Gases c hinlänglich deckt.

Der Vorgang, durch den der Wärmetransport vom heißen zum kalten Gase erfolgt, ist dann der folgende:

Durch die Öffnung F fliegen von allen Seiten die Molekeln des brennenden Gases in das um vieles dichtere, unverbrannte Gas ein. Bei dem ersten Zusammenstoß, welcher in den obersten Molekelreihen des dichten Gases stattfindet, werden die Normalkomponenten der stoßenden Molekel nach dem oben eingeführten Gesetze verändert und die hierbei verloren gegangene, senkrecht zur Trennungsfläche gerichtete Energie an die getroffenen Molekeln des dichten Gases übertragen. Außerdem haben aber auch die stoßenden Molekeln selbst einen Energierest behalten, der nach verschiedener Richtung verschieden groß ist und eine Energieströmung veranlaßt, die sich ersichtlich als Funktion des Winkels ϑ' ausdrücken lassen wird. Es soll gezeigt werden, daß die Dichte dieser vorzugsweise seitlich gerichteten Energieströmung die Dichte der normal eindringenden Energieströmung bedeutend übersteigen kann und in einer bestimmten Richtung das Maximum erreicht. Es ist dies dann zugleich die Richtung, in der die Explosionsgeschwindigkeit beim Durchtreten der Explosion durch die Wand AB den größtmöglichen Wert erreicht.

Fassen wir unter den einfliegenden Molekeln diejenigen ins Auge, deren Richtung mit der Flächennormalen den Winkel ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ einschließt, so ist die Zahl solcher Molekel in der Sekunde bekanntlich¹⁾ gleich $\frac{1}{2} N c \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$, wobei wir der Einfachheit halber $F=1$ setzen und unter N die Zahl der Molekel verstehen, welche in der Volumseinheit des brennenden Gases enthalten sind. Nach dem ersten Zusammenstoß schließen diese Molekel nach dem Obigen mit der Flächennormale den Winkel ϑ' bis $\vartheta' + d\vartheta'$ ein, wobei

$$\operatorname{tg} \vartheta' = \frac{1}{f(\vartheta, \vartheta')} \operatorname{tg} \vartheta \quad \text{und} \quad d\vartheta' = \frac{1}{f(\vartheta, \vartheta')} \frac{\cos^2 \vartheta'}{\cos^2 \vartheta} d\vartheta$$

ist. Ihre Geschwindigkeit ist

$$c' = c \sqrt{\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta [f(\vartheta, \vartheta')]^2}.$$

Es passiert somit die Zone $\mu\nu$ der Energiebetrag:

$$E_{\mu\nu} = \frac{1}{2} N m c^3 \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \{ \sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta [f(\vartheta, \vartheta')]^2 \},$$

und die Flächeneinheit der Zone der Energiebetrag:

$$E = \frac{1}{8\pi} N m c^3 \frac{\sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta}{\sin \vartheta' d\vartheta'} \{ \sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta [f(\vartheta, \vartheta')]^2 \}.$$

Dieser Ausdruck, der nichts anderes gibt als die Dichte der Energieströmung in der Richtung des Winkels ϑ' , läßt sich zunächst durch die folgenden einfachen Transformationen in eine übersichtliche Form bringen. Es ist nämlich unter Berücksichtigung der Beziehungen, welche zwischen ϑ und ϑ' bestehen:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{8\pi} N m c^3 \frac{\sin \vartheta \cos^5 \vartheta d\vartheta}{\sin \vartheta' \cos^2 \vartheta' d\vartheta'} f(\vartheta, \vartheta') \{ \operatorname{tg}^2 \vartheta + [f(\vartheta, \vartheta')]^2 \} \\ &= \frac{1}{8\pi} N m c^3 \frac{\sin \vartheta \cos^5 \vartheta}{\sin \vartheta' \cos^2 \vartheta'} [f(\vartheta, \vartheta')]^2 (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta') \\ &= \frac{1}{8\pi} N m c^3 \frac{(1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta')^{\frac{5}{2}}}{\{1 + [f(\vartheta, \vartheta')]^2 \operatorname{tg}^2 \vartheta'\}^{\frac{3}{2}}} [f(\vartheta, \vartheta')]^4. \end{aligned}$$

Suchen wir denjenigen Winkel ϑ , für welchen diese Energieströmung den größten Wert annimmt und unter dem sich somit auch die Explosion am raschesten fortpflanzt, so erhalten

1) Vgl. z. B. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. p. 82. 1899.

wir, durch Nullsetzung des nach ϑ' gebildeten Differentialquotienten, für ihn die Bestimmungsgleichung

$$\operatorname{tg}^2 \Theta = \frac{5}{[f(\varrho, \varrho')]^2} - 6,$$

und für den Höchstwert der Energieströmung

$$E_{\text{Max.}} = \frac{1}{8\pi} \frac{5^{5/2}}{6^3} N m c^3 \frac{1}{f(\varrho, \varrho') [1 - f(\varrho, \varrho')^2]^{1/2}}.$$

Es ist nun, wie schon oben betont wurde, $f(\varrho, \varrho')$ stets kleiner als Eins, und zwar wird es um so kleiner sein, je größer der Dichtenunterschied der Gase auf beiden Seiten der Brennfläche ist. Fassen wir Fälle ins Auge, wo dieser Dichtenunterschied große Werte erreicht, wo also $f(\varrho, \varrho')$ sehr klein ist, so können wir auch schreiben:

$$\operatorname{tg} \Theta = \frac{\sqrt{5}}{f(\varrho, \varrho')}$$

und

$$E_{\text{Max.}} = \frac{1}{8\pi} \frac{5^{5/2}}{6^3} N m c^3 \frac{1}{f(\varrho, \varrho')} = 0,0103 N m c^3 \frac{1}{f(\varrho, \varrho')}.$$

Vergleichen wir damit die Dichte der Energieströmung, wie sie in den mittleren Partien einer ausgedehnten Brennfläche vorhanden ist. Da sich hier die seitlich gerichteten Komponenten gegenseitig aufheben, wird sie senkrecht zur Brennfläche gerichtet sein. Es ist nun die Gesamtzahl der durch die Flächeneinheit in der Sekunde einfliegenden Teilchen gleich

$$\int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} N c \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = \frac{1}{4} N c,$$

und die durch sie überführte Energie

$$E_{\text{Normal}} = \frac{1}{8} N m c^3 = 0,125 N m c^3.$$

Man sieht ein, daß für genügend kleines $f(\varrho, \varrho')$ der Wert von $E_{\text{Max.}}$ den von E_{Normal} bedeutend übertreffen kann und daß dann auch die vom Rande der Brennfläche weitergreifende Explosion, besonders in der Richtung des Winkels Θ , in ihrer Geschwindigkeit die normal zur Brennfläche sich fortpflanzende erheblich übersteigen wird.

C. Die Explosionswelle.

Es erübrigt noch, die Bedeutung der oben entwickelten Anschauungen für die Physik der Explosionen kurz auseinanderzusetzen.

Zunächst ist es einleuchtend, daß die Einführung der am Rande der Brennfläche vorhandenen maximalen Explosionsgeschwindigkeit uns in den Stand setzt, sowohl die rasche Explosion größerer Knallgasvolumina, wie auch die außerordentlich schnelle „äußere Entzündung“ der inneren Ballistik, die wir eingangs erwähnt haben, zu erklären. Von irgend einer Stelle aus, in der die Entzündung eingeleitet wurde und sich eine kleine Brennfläche gebildet hat, verbreitet sich zunächst diese Brennfläche vom Rande aus durch oder über den Explosivkörper mit großer Schnelligkeit, und zwar vornehmlich in der jeweiligen Richtung der maximalen Explosionsgeschwindigkeit, während in der Richtung der jeweiligen Flächennormalen die Verbrennung viel langsamer erfolgt. Ist speziell, wie bei den festen Explosivstoffen, der Dichtenunterschied zwischen dem Flammengas und der explosiblen Substanz sehr groß, so wird der Winkel θ nahezu gleich $\pi/2$, d. h. die Explosionsgeschwindigkeit hat in der Richtung der an der betreffenden Stelle des Randes an die Brennfläche gelegten Tangentialebene den höchsten Wert. Die Verbrennung wird sich also tatsächlich in einer Pulverladung zunächst von der Entzündungsstelle über die Oberflächen der Pulverkörner bewegen und dann langsamer in das Innere eines jeden Kornes vordringen.

Auch das Entstehen der von Berthelot als Explosionswelle bezeichneten Erscheinung läßt sich auf Grund der entwickelten Theorie dem Verständnis näher bringen. Wird in einer mit einem Explosivstoff, etwa einem Knallgas gefüllten zylindrischen Röhre die Entzündung selbst auf einer zur Achse senkrechten Ebene eingeleitet, so schreitet die Brennfläche doch nicht als Ebene durch die Röhre weiter fort. Die der Röhre anliegenden Partien der Brennfläche werden nämlich infolge der kühlenden Wirkung der Wandung eine gegenüber der Mitte stark verminderte Explosionsgeschwindigkeit aufweisen und hinter ihnen zurückbleiben. Dadurch erhält aber die

Brennfläche, besonders in engen Röhren, wie sie ja stets zu diesen Versuchen verwendet werden, sehr bald die Form eines Kegels. Die Spitze dieses Kegels wirkt dann hier im ruhenden Gasmisch, ähnlich wie die Kegelbasis im strömenden, d. h. wie der Rand einer Brennfläche. In der Tat muß ja gemäß den obigen Ausführungen eine jede gegen das unverbrannte Knallgas gerichtete Flammenkante oder Spitze in ganz

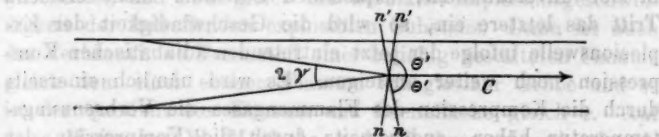


Fig. 5.

analoger Weise wirken, wie ein Flammenrand. Das hat zur Folge, daß die Spitze des Kegels nicht mit der normalen, sondern mit höherer Explosionsgeschwindigkeit in das Knallgas vordringt und den übrigen Partien der Brennfläche immer mehr voraneilt. Der Kegel wird steiler und steiler, die Geschwindigkeit seiner Spitze dadurch immer größer, bis sie ihren Höchstwert erreicht hat, bis nämlich die Richtung der maximalen Explosionsgeschwindigkeit mit der Achse der Röhre zusammenfällt. Ist diese größtmögliche Geschwindigkeit einmal vorhanden, so wird sie sich erhalten, d. h. der Kegel schreitet von da ab mit konstantem Öffnungswinkel und konstanter, die normale Explosionsgeschwindigkeit weit übertreffender Geschwindigkeit durch die Röhre weiter, wobei sich die peripheren Partien des Kegels in ganz analoger Weise von der Spitze her entzünden und ergänzen, wie im strömenden Knallgas die zentralen Partien vom Kegelrand. Bezeichnet also 2γ den Öffnungswinkel des Kegels, C seine maximale Geschwindigkeit, c wieder die normale Explosionsgeschwindigkeit, so ist $\sin \gamma = c/C$. Ist weiter r der Radius der Röhre, so ist die maximale Länge des Kegels

$$l = r \cot \gamma = r \sqrt{\left(\frac{C}{c}\right)^2 - 1} \sim r \frac{C}{c}$$

Die Beobachtungen ergeben nun tatsächlich je nach der Länge der Röhre verschiedene Mittelwerte für die Geschwindig-

keit, mit der die Explosion sie durchläuft. Auch wurde nachgewiesen, daß diese Geschwindigkeit von der Entzündungsstelle aus zunächst anwächst, bis sie einen gewissen bestimmten Wert erreicht hat, den sie dann beibehält.¹⁾

Das Gesagte gilt ohne weiteres natürlich nur für offene Röhren und für den Fall, daß die auf die geschilderte Weise erreichte maximale Geschwindigkeit die Schallgeschwindigkeit in der unverbrannten, explosiblen Substanz nicht erreicht. Tritt das letztere ein, so wird die Geschwindigkeit der Explosionswelle infolge der jetzt eintretenden adiabatischen Kompression noch weiter ansteigen. Es wird nämlich einerseits durch die Kompression des Flammengases die Verbrennungstemperatur höher, andererseits durch die Kompression der unverbrannten Substanz diese bedeutend vorgewärmt und die zur Erreichung der Entzündungstemperatur durch Wärmeleitung zuzuführende Wärmemenge geringer. Beide Ursachen, vor allem die zweite, erhöhen nun die Explosionsgeschwindigkeit und rückwirkend die Kompression. Diese gegenseitige Steigerung wird so lange andauern, bis die Explosionsgeschwindigkeit den größten überhaupt möglichen Wert angenommen hat. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, welches dieser Wert ist. Da der Fortleitungsmechanismus der Explosion in einem Wärmeleitungsprozeß besteht, so wird der Grenzwert der Explosionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Molekel gegeben sein, welche den Wärmetransport vermitteln. Es wird also schließlich, wie dies die Experimente von Berthelot und Dixon ergeben haben, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in der Röhre gleich der Geschwindigkeit der Molekel in der Flamme sein, oder, genauer gesagt, gleich der mittleren molekularen Geschwindigkeit des Verbrennungsproduktes bei der aus Verbrennungswärme und Wärmekapazität berechenbaren maximalen Verbrennungstemperatur.

D. Der Gouysche Satz.

Zum Schlusse wollen wir noch den Zusammenhang zwischen dem Gesagten und einem einfachen Gesetze darlegen, welches

1) Vgl. z. B. H. B. Dixon: R. Boyle Lecture 1903, H. Frowde, London 1905.

für alle Verbrennungserscheinungen von großer Bedeutung ist. Dieses Gesetz läßt sich in der Form aussprechen, daß der Verbrauch an Brennstoff für eine Flamme der Größe ihrer Oberfläche proportional ist. Gouy hat diesen Satz begründet und experimentell nachgewiesen.¹⁾ Er resultiert dort unmittelbar aus der Bemerkung, daß die Normalkomponente der Explosionsgeschwindigkeit für jeden Flächenteil der Flamme die gleiche ist, und zwar gleich der normalen Explosionsgeschwindigkeit der betreffenden explosiblen Substanz. Dann ist auch der Verbrauch an Brennstoff einer beliebig gestalteten Flamme gleich dem einer ebenen Flamme von gleicher Größe und es ist der Quotient aus Konsum und Brennfläche gleich c . Auf diese Weise hat W. Michelson durch Ausmessen der kegelförmigen Brennfläche, wie sie sich über zylindrischen Brennröhren ausbildet, für einige Knallgase die normale Explosionsgeschwindigkeit bestimmt²⁾ und auf diese Weise sind auch die oben für Leuchtgas-Luftgemische gegebenen Werte von c erhalten worden.

Gouy hat diesen Satz, wie eben erwähnt wurde, experimentell begründet; doch sind diese Angaben nur nebenbei in einer Abhandlung enthalten, die sich mit ganz anderen Aufgaben beschäftigt und sind vor allem nicht auf photographischem Wege erhalten, der allein eine größere Genauigkeit ermöglicht. Eine indirekte Bestätigung des Satzes findet sich in der Arbeit Michelsons, der bei den von ihm untersuchten Gasgemischen den Durchmesser der Brennröhren zwischen 0,393 und 1,086 cm variierte und fand, daß sich die mit verschiedenen Brennern gemachten Beobachtungen gut aneinander reihen lassen. Dessenungeachtet dürfte es nicht überflüssig sein, einige zur Prüfung des Gouyschen Satzes ausgeführte Messungen hier mitzuteilen.

Bei diesen Versuchen wurde das Leuchtgas wieder direkt der Leitung, die Luft aus einem Orgeltisch entnommen und die Gasströme mittels einer Präzisionsgasuhr gemessen. Die von den Flammen angefertigten Photographien wurden vergrößert und aus diesen Vergrößerungen die Brennfläche als

1) G. Gouy, Ann. chim. phys. (5) 18. p. 27. 1879.

2) W. Michelson, Wied. Ann. 37. p. 1. 1889.

Rotationsfläche bestimmt. Zu bemerken ist noch, daß diese Versuchsreihe in Wien ausgeführt wurde und somit Leuchtgas anderer Provenienz zur Verwendung kam als bei den früher mitgeteilten Messungen. Hieraus erklären sich auch die Abweichungen, welche die hier bestimmten Werte der normalen Explosionsgeschwindigkeit gegen die vorher angeführten aufweisen.

Für ein Brennerrohr von 150 cm Länge und 0,937 cm Durchmesser ergaben sich die Werte der folgenden Tabelle:

n %	u cm/sec	F cm ²	c cm/sec
26,13	254,5	13,36	13,14
26,44	157,4	9,30	11,67
24,59	249,8	7,66	22,45
23,83	152,0	4,88	21,71
23,05	244,3	5,59	30,13
22,59	149,6	3,56	28,97
20,64	236,9	4,43	36,89
20,62	145,9	2,75	36,53
15,16	221,6	5,90	25,89
15,05	136,2	3,61	26,00
12,25	208,3	6,98	20,57
11,67	131,1	5,22	17,30

Die erste Spalte gibt wieder den Prozentgehalt des Gemenges an Leuchtgas, die zweite die Geschwindigkeit, mit der das Gemenge strömte, die dritte den Flächeninhalt der Brennoffläche und die vierte die als Quotient aus Konsum und Brennoffläche berechnete normale Explosionsgeschwindigkeit. Wie man sieht, ist die letztere nur vom Mischungsverhältnis abhängig, hingegen, wie das der Gouysche Satz verlangt, unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Zeichnet man die den beiden Geschwindigkeitsklassen zugehörigen Werte von c in ein Diagramm, dann bemerkt man allerdings, daß die bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit für c erhaltenen Werte etwas niedriger liegen.

Die mit \times bezeichneten Punkte, welche diesen Werten entsprechen, liegen alle, bis auf einen, ersichtlich tiefer. Doch

erklärt sich diese Differenz leicht als eine Folge der Wärmeabgabe an das Rohr, auf welchem der Flammenkegel ruht. Bezeichnen wir nämlich die Wärmemenge, welche durch die Flächeneinheit der Brennoffläche in der Zeiteinheit dem Knall-

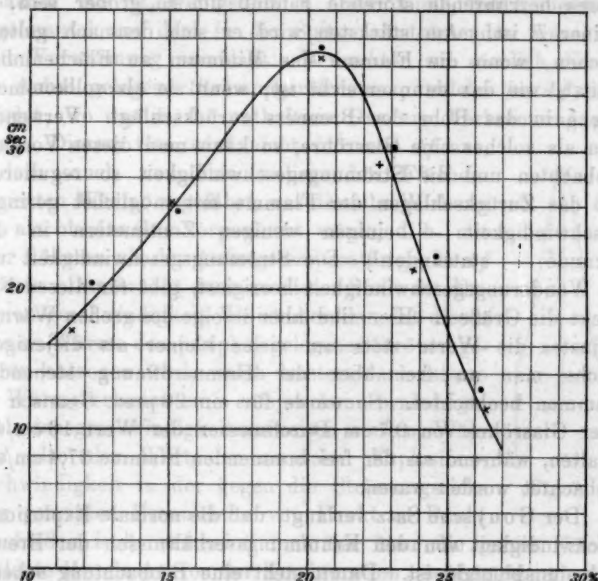


Fig. 6.

gas zugeführt wird, mit W und mit W' denjenigen Bruchteil der Wärme, welcher in der Zeiteinheit an das Rohr abgegeben wird und von dort in die Umgebung verloren geht, ist endlich F der Flächeninhalt der Brennoffläche, so wird nicht der Wärmebetrag FW , sondern nur $FW - W'$ dazu verwendet, um das zuströmende Gas von der Anfangstemperatur t auf die Entzündungstemperatur τ zu bringen. Dementsprechend ist auch die auf diese Weise bestimmte Explosionsgeschwindigkeit c stets etwas zu klein und wird durch die Gleichung

$$c = \frac{FW - W'}{quq\gamma(\tau - t)}$$

bestimmt, wo q den Brennerquerschnitt, u die Strömungs-

geschwindigkeit, ρ und γ die Dichte und die spezifische Wärme des Knallgases bezeichnen (vgl. erste Mitteilung p. 414).

Da W' von der Größe der Flamme nahezu unabhängig sein muß, wird dieser von der kühlenden Wirkung des Brennerrohres herrührende störende Einfluß um so größer sein, je kleiner F ist. Am stärksten wird er sich demnach geltend machen, wenn die Flamme das Minimum an Flächeninhalt besitzt, wie das dann erreicht ist, wenn sie als vollkommene Ebene in das Rohr des Brenners zurückschlägt. Verwendet man als solches eine Glasröhre, so kann man diesen Vorgang beobachten und die Strömungsgeschwindigkeit so regulieren, daß das Zurückschlagen der Flamme mit möglichst geringer Geschwindigkeit — einigen wenigen Zentimetern in der Sekunde — stattfindet.¹⁾ Die Strömungsgeschwindigkeit um die Wanderungsgeschwindigkeit korrigiert, gibt für diesen Fall direkt die Größe c . Hier sind aber infolge des großen Wärmeverlustes die Werte stets um vieles kleiner als diejenigen, welche man an frei über der Brenneröffnung stehenden Flammen beobachtet. So wurde für ein 20 proz. Gemisch in einer Glasröhre von 0,7 cm Durchmesser der Wert 16 cm/sec erhalten, während an der frei brennenden Flamme 37,4 cm/sec beobachtet worden waren.

Der Gouysche Satz verlangt, daß die normale Explosionsgeschwindigkeit von den Krümmungsverhältnissen der Brennfläche unabhängig ist. Damit steht eine Beobachtung scheinbar im Widerspruch, die man am Brennkegel eines jeden Bunsenschen Brenners machen kann. Es zeigt sich nämlich dort, daß die Spitze des Kegels stets abgerundet ist. Die Neigung der verschiedenen Elemente der Brennfläche gegen die überall parallel und mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehende Strömung ist also verschieden groß und die normale Explosionsgeschwindigkeit hat somit in den verschiedenen Punkten der Brennfläche einen verschiedenen Wert. In der Tat steht ja das am obersten Punkte des Kegels befindliche Flächenelement df auf der Strömungsrichtung sogar senkrecht

1) Zum Gelingen des Versuches ist es nötig, durch ein entsprechend langes Röhrensystem für gute Mischung und homogene Strömung zu sorgen. Auch darf das Brennerrohr nicht etwa infolge eines vorausgegangenen Versuches noch erhitzt sein.

und es ist daher dort die normale Explosionsgeschwindigkeit bis zur Geschwindigkeit der Strömung erhöht.

Gleichwohl ist diese Erhöhung der Explosionsgeschwindigkeit keine Folge der Krümmung der Brennofläche, sondern deren Ursache. Sie ist, wenigstens in erster Linie, durch die vom Kegelmantel aus dem in die Spitze einströmenden Gase erteilte Vorwärmung veranlaßt. Betrachten wir nämlich die in der Achse gelegene Strömungsröhre $m n$, welche in $d f$ einmündet, wo das in ihr enthaltene Gas zur Verbrennung gelangt. Diesem Gas wird nicht nur von $d f$ aus, sondern auch von den anliegenden Flächenelementen Wärme zugeführt, was dieselbe Wirkung hat, als ob das Gas vorgewärmt würde, d. h. mit einer höheren als der Anfangstemperatur gegen $d f$ strömte. Das erhöht dann an dieser Stelle die Explosionsgeschwindigkeit. Es ist aber klar, daß dieses Plus an Wärme den peripher gelegenen Strömungsröhren entzogen wird, welche letztere dann infolge des Wärmeverlustes eine entsprechend erniedrigte Explosionsgeschwindigkeit aufweisen werden. Während also der Wert der normalen Explosionsgeschwindigkeit in der gegen die Strömungsrichtung geneigten Brennofläche von Punkt zu Punkt verschieden ist¹⁾, erscheint doch der über die ganze Fläche gebildete Mittelwert von der Konfiguration unabhängig, wie das dem Gouyschen Satze entspricht.

Natürlich wird diese Behauptung in den extremsten Fällen nicht mehr gelten. Sie gilt nur, solange die Tiefe, bis zu der die Wärmeströmung in den unentzündeten Brennstoff eindringt, eine kleine Größe gegen die bei den Beobachtungen vorkommenden Krümmungsradien der Oberfläche ist; wo



Fig. 7.

1) Der früher ausgesprochene Satz, daß die Normalkomponente der Geschwindigkeit des in eine beliebige Brennofläche einströmenden Gases überall die gleiche ist, und zwar gleich der normalen Explosionsgeschwindigkeit, bedarf also einer Einschränkung. Richtiger wäre es, zu sagen, daß die Normalkomponente gleich der normalen Explosionsgeschwindigkeit ist, diese aber in jedem Punkte eine verschiedene von der Konfiguration der Brennofläche und den Strömungsverhältnissen abhängigen Wert aufweist. Doch kommt diese Verschiedenheit merklich nur in den Spitzen oder Kanten der Brennofläche zur Geltung.

Krümmungsradius und Reichweite der Wärmeströmung von gleicher Größenordnung sind, wird der Gouysche Satz versagen.

Außerdem muß aber zur Gültigkeit des Satzes noch eine zweite Bedingung erfüllt sein; es muß nämlich die maximale Explosionsgeschwindigkeit die normale sehr wesentlich übertreffen. Genau würde der Satz nur gelten, wenn die maximale Explosionsgeschwindigkeit unendlich groß wäre und in die

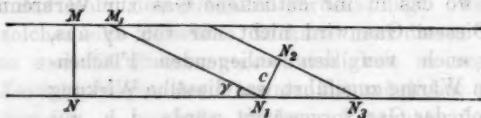


Fig. 8.

Richtung der Brennofläche fiele. Ist nämlich $MN = f$ eine, etwa in einer zylindrischen Röhre senkrecht zur Achse stehende Brennofläche, so schreitet sie, wenn wir von der kühlenden und retardierenden Wirkung der Wandung absehen, mit der Geschwindigkeit c in der Röhre fort. Ist hingegen die Brennofläche unter dem Winkel γ gegen die Achse geneigt, so fordert unser Satz, daß sich diese Geschwindigkeit auf $c/\sin \gamma$ erhöht; denn es ist ja nur dann der Quotient aus Konsum und Brennofläche $\frac{f(c/\sin \gamma)}{f/\sin \gamma} = c$. Während also die Explosion in einer bestimmten Zeit, etwa in einer Sekunde, senkrecht zur Brennofläche von N_1 nach N_2 fortschreitet, muß sie parallel zur Fläche, also vom Rande aus, mindestens die Strecke $N_1N_3 = c/\tan \gamma$ zurückgelegt haben. Daraus ergibt sich, daß für kleine Werte von γ die Geschwindigkeit in dieser Richtung sehr große Werte annehmen muß, ja daß, wofern wir die absolute Gültigkeit des Gesetzes postulieren wollten, die Fiktion nötig würde, daß sich die Explosion seitlich mit unendlich großer Geschwindigkeit ausbreitet.

Innsbruck, Physik. Inst. d. k. k. Universität.

(Eingegangen 2. Oktober 1907.)

8. *Über Kathodengefälle und Spektren einiger zusammengesetzter Gase;* *von Georg Gehlhoff.*

(Inaugural-Dissertation, Berlin 1907.)

Einleitung.

Die Bestimmung der Kathodengefälle und Spektren zusammengesetzter Gase bietet sehr große Schwierigkeiten. Schließt man ein zusammengesetztes Gas in ein Geisslerrohr ein und schickt durch dieses eine Entladung, so wird einmal das Gas sehr schnell zersetzt, dann aber auch wird die Entladung infolge der Zersetzung häufig intermittierend, und durch beides wird die Messung unmöglich gemacht. Ebenso ist die Bestimmung der Spektren zusammengesetzter Gase durch die schnelle Zersetzung im geschlossenen Geisslerrohr nicht ausführbar.

Um den Einfluß der Zersetzung bei der Bestimmung des Kathodengefälles zu eliminieren, verfuhr Capstick¹⁾ folgendermaßen: Nachdem die Entladung eingesetzt hatte, ließ er durch Öffnen eines Hahnes frisches Gas zuströmen, welches die Kathode umspülte. Er beobachtete dann das Steigen des Kathodengefälles bis zur Unterbrechung der Entladung, wahrscheinlich durch Druckzunahme, was nach wenigen Sekunden in Ammoniak und Stickoxyd eintrat, während in Wasserdampf das Kathodengefälle durch Zulassen frischen Gases um 5—10 Volt sank. Er fand folgende Werte für das Kathodengefälle an Platin in Ammoniak, Wasserdampf und Stickoxyd:

NH ₃	582 (als Mittel aus zwei Messungen)
H ₂ O	469
(NO,	373).

Der letzte Wert wird von Capstick eingeklammert angegeben, weil er glaubt, daß in Stickoxyd die Leitung von

1) J. W. Capstick, Proc. Roy. Soc. 63. p. 356. 1898.

Sauerstoff allein übernommen wird, da Sauerstoff das Kathodengefälle 369 hat.

Aus den beiden Zahlen zieht Capstick nun folgenden Schluß: „Es seien 149, 116 und 184 die Werte der Kathodengefälle für die Atome der Gase Wasserstoff (H_2 ...298), Stickstoff (N_2 ...232) und Sauerstoff (O_2 ...369), so erhält man durch Addition der entsprechenden Werte für Wasserdampf (H_2O) das Kathodengefälle 482, und für Ammoniak (NH_3) 563 Volt; d. h. innerhalb der Fehlergrenzen setzen sich die Kathodengefälle zusammengesetzter Gase aus den für die Atome der Bestandteile hergeleiteten Werten additiv zusammen; das Kathodengefälle ist also eine Eigenschaft der Atome, nicht der Moleküle.“

Da die Messungsmethode des Hrn. Capstick infolge der schnellen Zersetzung der zusammengesetzten Gase und der Inkonstanz der Entladung wenig befriedigende Resultate ergeben hatte, schlug Hr. Prof. E. Warburg vor, zu prüfen, ob nicht bessere Ergebnisse zu erhalten seien, wenn man das Gas in dauerndem Strome durch das Entladungsrohr schickte.

A. Versuchsanordnung.

Zu diesem Zwecke wurde folgende Anordnung benutzt: Der Gasstrom trat in das eine Ende des Entladungsrohres durch eine feine Kapillare ein, welche in das Zuleitungsrohr luftdicht eingekittet bzw. eingeblasen war, während auf das andere Ende des Entladungsrohres eine Geryksche Ölluftpumpe wirkte; so wurde ein konstanter Gasstrom erhalten, dessen Druck von Querschnitt und Länge der Kapillare, vom Druck des Gases vor der Kapillare und von der Wirkung der Ölluftpumpe abhing. Die Form des Entladungsrohres war die übliche. Die Kathode, welche stets poliert war, wurde mittels eines Glasschliffes und einer Feder aus Platindraht eingesetzt, so daß der Abstand zwischen Kathode und Sonde, die bis auf eine feine Spitze in Glas eingeschlossen war, nach Herausnahme des Schliffes variiert werden konnte.

Fig. 1 veranschaulicht die Versuchsanordnung. Es bedeutet *P* Pumpe, *A* Anode, *S* Sonde, *K* Kathode, *Kp* Kapillare, *G* Gaszuleitungsrohr. Das Kathodengefälle wurde mit einem Quadrantelektrometer Warburgscher Konstruktion zwischen

Sonde und geerdeter Kathode gemessen. Das Quadrant-elektrometer wurde durch die Potentialdifferenz der Enden eines bekannten von bestimmtem Strom durchflossenen Widerstandes geeicht. Die Ablesungen wurden mit Fernrohr (Fadenkreuz) und Skala gemacht; es wurden mittels eines Kommutators (das Elektrometer wurde in idiostatischer Schaltung benutzt) stets die Ausschläge nach beiden Seiten genommen.

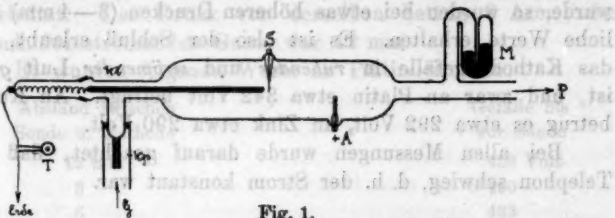


Fig. 1.

Die Zuleitungsdrähte zum Elektrometer waren gut isoliert. Als Stromquelle wurde eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie benutzt, deren negativer Pol über einen regulierbaren Flüssigkeitswiderstand (Jodcadmiumlösung in Amylalkohol, Elektroden aus Cadmium und Cadmiumamalgam) geerdet war. Im Stromkreise befand sich ein Telephon (T), welches bei konstanter Entladung ruhig blieb, intermittierende Entladung durch Knacken oder Singen anzeigte. Der Druck wurde an einem Quecksilbermanometer (M) abgelesen.

B. Kathodengefälle in Luft.

Es sollte zunächst durch einen Vorversuch festgestellt werden, ob das Strömen eines Gases von Einfluß auf das Kathodengefälle sei. Zu diesem Zwecke wurde Luft sorgfältig mit Kalilauge von Kohlensäure befreit und mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet; dann wurde sie durch eine Kapillare, deren Durchmesser 0,15 mm und deren Länge 25 cm betrug, von der Ölluftpumpe durch das Entladungsrohr in der Richtung von der Kathode nach der Anode gesaugt. Das Rohr konnte durch Hähne abgesperrt werden. Bei strömender Luft ließ sich der Druck durch die Tourenzahl der durch einen Motor angetriebenen Pumpe variieren.

Es ergaben sich für *ruhende* und *strömende* Luft bei den verwandten Drucken von 2—3 mm *gleiche* Werte für die Kathodengefälle, welche zwischen 338 und 345 Volt lagen. Der Abstand zwischen Kathode und Sonde betrug 2—3 mm. Der Mittelwert war 342 Volt, was mit den von Warburg gefundenen Werten (340—350 Volt) übereinstimmt. Wurde die Kapillare verkürzt, so daß die Strömungsgeschwindigkeit größer wurde, so wurden bei etwas höheren Drucken (3—4 mm) ähnliche Werte erhalten. Es ist also der Schluß erlaubt, daß das Kathodengefälle in *ruhender* und *strömender* Luft *gleich* ist, und zwar an Platin etwa 342 Volt beträgt. An Kupfer betrug es etwa 292 Volt, an Zink etwa 290 Volt.

Bei allen Messungen wurde darauf geachtet, daß das Telephon schwieg, d. h. der Strom konstant war.

C. Kathodengefälle und Spektrum des Ammoniak.

Reines Ammoniak wurde auf folgende Weise hergestellt. Ammoniakwasser wurde erwärmt, das entweichende Gas über Calciumoxyd getrocknet und über Silberchlorid geleitet, welches durch ein Gemisch aus Salz und Eis gekühlt war. Nach Sättigung des Silberchlorids mit Ammoniak wurde das ganze Volumen einige Male schnell ausgepumpt, um etwaige Luftreste zu entfernen. Die gewünschten Drucke wurden durch Erwärmen des Silberchlorids mittels Wasserbäder erreicht und an einem geeichten Quecksilbermanometer mit abgeschlossenem Luftvolumen abgelesen.

Capstick hatte das Kathodengefälle in Ammoniak in der in der Einleitung beschriebenen Weise gemessen und an Platin zu 582 Volt als Mittel aus zwei Werten (570 und 594 Volt) bestimmt.

Auf dieselbe Methode bestimmte ich das Kathodengefälle und fand Werte von 450—570 Volt beim Aufhören der Entladung bei 3—4 mm Druck, wenn Spannungen von 2400 bis 3600 Volt benutzt wurden; bei der Druckzunahme kam die Sonde, deren Abstand von der Kathode etwa 6 mm betrug, allmählich in die positive Lichtsäule; jedoch auch wenn die Sonde sich noch im Faradayschen Raume befand, erhielt man bei verschiedenen Drucken verschiedene Werte für das Kathodengefälle, weswegen ich auf die Vermutung kam, daß

bei größeren Drucken das Gefälle in der negativen Glimmschicht und im Faradayschen Raume gegenüber dem Kathodengefälle durchaus nicht zu vernachlässigen sei. Es wurde deshalb das Gefälle bis zur Sonde in verschiedenen Abständen derselben von der Kathode bei gleichem Drucke und gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Gases gemessen. Es wurde mit einer Kapillaren von 0,1 mm Durchmesser und 3 cm Länge gearbeitet. Der Druck vor derselben betrug 2 Atm.; der Druck des strömenden Gases war 12 mm.

Es wurden folgende Werte an Platin erhalten:

Abstand zwischen Sonde u. Kathode	Gefälle bis zur Sonde
12 mm	488 Volt
9	460
6	433
4	410
2 (Sonde berührt negatives Glimmlicht)	390
1 (Sonde berührt Crookeschen Raum)	373

Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung dieser Werte.

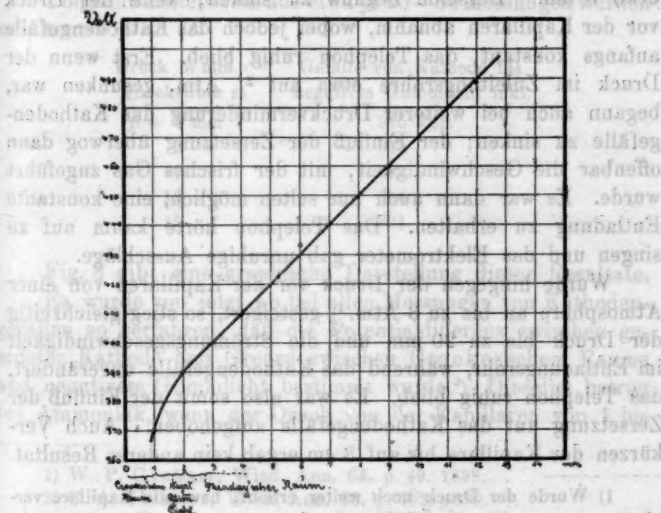


Fig. 2.

Wurde der Abstand zwischen Sonde und Kathode noch kleiner gewählt, so blieb der Wert des Kathodengefälles anfangs konstant; die Grenze des Crookes'schen Raumes schien sich von der Sonde nach der Kathode hin einzubiegen.

Da Capstick keine Angaben über Druck und Spannung macht, so sind seine Werte schwer zu diskutieren. Jedoch sagt er im Anfange seiner Arbeit, daß der Abstand zwischen Sonde und Kathode stets 1 cm war, so daß hierdurch sowie durch das oben Gesagte wohl sein hoher Wert von 582 Volt zu erklären sein dürfte.

Wie Capstick in seiner Arbeit erwähnt, war es ihm nur selten möglich, konstante Entladungen zu erhalten, was das Singen des Telephons anzeigte. So gelang es ihm beim Ammoniak nur in zwei Fällen.

Ließ ich nun das Ammoniak dauernd durch eine Kapillare von 0,1 mm Durchmesser und 10 cm Länge strömen, so gelang es leicht, eine konstante Entladung, d. h. Schweigen des Telephons zu erhalten, wenn der Druck vor der Kapillaren 760 mm betrug. Der Druck im Entladungsrohr betrug dann etwa 5 mm. Derselbe begann zu sinken, wenn der Druck vor der Kapillaren abnahm, wobei jedoch das Kathodengefälle anfangs konstant, das Telephon ruhig blieb. Erst wenn der Druck im Zuleitungsrohre etwa auf $\frac{2}{3}$ Atm. gesunken war, begann auch bei weiterer Druckverminderung das Kathodengefälle zu sinken; der Einfluß der Zersetzung überwog dann offenbar die Geschwindigkeit, mit der frisches Gas zugeführt wurde. Es war dann auch nur selten möglich, eine konstante Entladung zu erhalten. Das Telephon hörte kaum auf zu singen und das Elektrometer gab unruhige Ausschläge.

Wurde hingegen der Druck vor der Kapillaren von einer Atmosphäre an bis zu 3 Atm.¹⁾ gesteigert, so stieg gleichzeitig der Druck bis zu 20 mm und die Strömungsgeschwindigkeit im Entladungsrohr, während das Kathodengefälle unverändert, das Telephon ruhig blieb. Es war also somit der Einfluß der Zersetzung auf das Kathodengefälle aufgehoben. Auch Verkürzen der Kapillare bis auf 3 cm ergab kein anderes Resultat.

1) Wurde der Druck noch weiter erhöht, bzw. die Kapillare verkürzt, so vermochte die Ölluftpumpe das zuströmende Gas nicht mehr zu bewältigen und blieb stehen.

Hierbei war noch folgendes zu beachten:

Bei allen früheren Messungen von Kathodengefällen war man so verfahren, daß die Potentialdifferenz zwischen Kathode und einem Punkte des negativen Glimmlichtes oder des Faradayschen Raumes gemessen wurde, da das Gefälle in denselben gegenüber dem Gefälle im Crookeschen Raume zu vernachlässigen ist. Dies war aber bei den Drucken, bei denen ich meine Messungen ausführen mußte, nicht angängig. Es zeigte sich nämlich, daß das Gefälle im negativen Glimmlicht vom Drucke abhängig ist und bei hohen Drucken Werte annimmt, die gegenüber dem Kathodengefälle nicht zu vernachlässigen sind.

Die Abhängigkeit des Gefälles im negativen Glimmlicht vom Drucke (für den Faradayschen Raum ist dieselbe schon bekannt (W. Graham¹⁾ und Skinner²⁾) wurde so bestimmt, daß die Sonde auf die Grenze zwischen Faradayschem Raume und negativem Glimmlicht eingestellt und die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Sonde bei verschiedenen Drucken gemessen wurde.

Folgende Mittelwerte aus etwa je 20—30 Messungen wurden erhalten:

Druck in mm Quecksilber	Gefälle von Kathode bis negatives Glimmlicht inkl.
$p = 5$ mm	375 Volt
8	378
10	381
12	384
15	391

Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung dieser Resultate.

Es wurde von jetzt ab bei allen Messungen von Kathodengefällen so verfahren, daß die Potentialdifferenz zwischen geerdeter Kathode und Grenze zwischen Crookeschem Raume und negativem Glimmlicht bestimmt wurde.³⁾ Dieselbe betrug bei Ammoniak, wenn der Druck von der Kapillaren von 1 bis

1) W. P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 49. 1898.

2) C. A. Skinner, Wied. Ann. 68. p. 752. 1899.

3) Diese Definition des Kathodengefalles stimmt mit der von J. Stark überein. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 169. 1902.

8 Atm., die Länge der Kapillaren von 10—3 cm variiert wurde, für alle Drucke von 5—15 mm im Entladungsrohre im Mittel 370 Volt. Die Stromstärke, die zwischen 0,5 und 2,1 Milliamp. variiert wurde, war ohne Einfluß auf das Kathodengefälle.

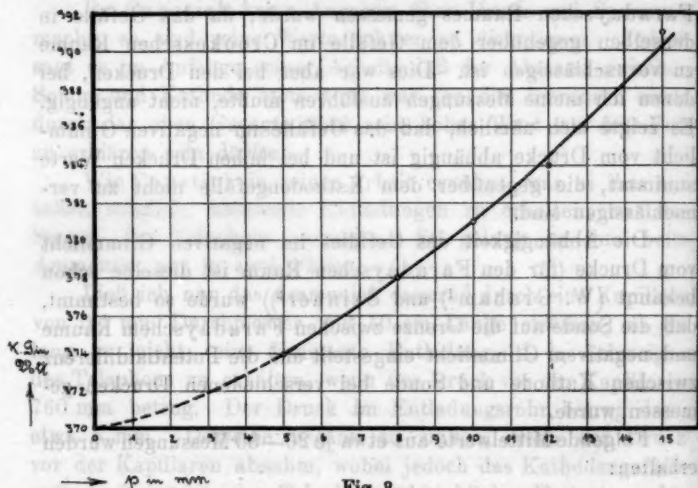


Fig. 3.

Wie Fig. 3 zeigt, ist das Gefälle im negativen Glimmlicht bei kleinen Drucken sehr klein gegenüber dem Kathodengefälle. Aus diesem Grunde sind meine Resultate sehr wohl vergleichbar mit allen früher gemessenen Kathodengefällen, die, soweit bekannt, immer bei kleinen Drucken erhalten wurden.

Das Kathodengefälle an Kupfer war entgegen dem Mey-schen¹⁾ Gesetze, wonach die Metalle in bezug auf das Kathodengefälle dieselbe Stellung wie in der elektrostatischen Spannungsreihe haben, etwas größer, nämlich gleich 380—385 Volt. Dies stimmt überein mit dem von Warburg²⁾ beobachteten Verhalten des Kupfers in Wasserstoff, der ja den Hauptbestandteil des Ammoniak ausmacht.

1) K. Mey, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellach. 5. p. 72. 1903; vgl. auch C. A. Skinner, Phil. Mag. 8. p. 387—400. 1904.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545. 1887.

An Zink betrug das Kathodengefälle in Ammoniak 330 Volt.

Es wurde auch der Einfluß der Zersetzung auf das Kathodengefälle untersucht. Ein abgeschlossenes Volumen Ammoniak zeigte bei der Zersetzung ein mit der Zeit sinkendes Kathodengefälle. Das Grenzkathodengefälle war schwierig zu messen, da Konstanz des Stromes schlecht zu erreichen war. Es ergaben sich bei verschiedenen Drucken nach einigen Stunden Stromdurchgang Werte zwischen 260 und 310 Volt an Platin. Der Mittelwert war etwa 290 Volt.

Die oben beschriebene Methode bietet auch einen Weg zur Bestimmung von Spektren solcher zusammengesetzter Gase, die im geschlossenen Geisslerrohr so schnell zersetzt werden, daß nur die Linien der Zersetzungsprodukte zum Vorschein kommen. Das negative oder positive Glimmlicht in strömendem Ammoniak zeigten nur eine gelbgrüne Bande von 568 bis 563 μ . Dieser Wert stimmt überein mit dem von Schuster¹⁾ gefundenen: Schuster hatte das Spektrum des Ammoniak so erhalten, daß er das Gas mittels flüssiger Luft durch eine Kapillare destillieren und eine elektrische Ladung hindurchgehen ließ.

D. Kathodengefälle in Kohlenoxyd.

Reines Kohlenoxyd wurde durch Erwärmen von konzentrierter Ameisensäure und Schwefelsäure erhalten ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$). Das Gas wurde durch alkalische Pyrogalllösung von etwaigem Sauerstoff und Kohlensäure befreit und mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.²⁾

Die benutzte Kapillare hatte einen Durchmesser von 0,15 mm und eine Länge von 25 cm.

Bei der Entladung in strömendem Gase zeigte sich, daß sich die polierte Metallkathode bald mit einer Schicht blanker Kohle bedeckte, welche das Kathodengefälle erhöhte. Der

1) A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1872; Nature 6. p. 358—360. 1872.

2) Auf das Trocknen der Gase wurde besonders große Sorgfalt verwendet, da, wie Warburg gezeigt hat, die Feuchtigkeit großen Einfluß auf das Kathodengefälle hat. E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

Grenzwert wurde schon nach einer Minute ganz erreicht und war unabhängig von dem Metall, auf das die Kohle niedergeschlagen wurde.

Das Kathodengefälle an Kohle in strömendem Kohlenoxyd betrug bei variiertem Drucke und Strömungsgeschwindigkeit 525 Volt, wenn die Sonde an der Grenze zwischen Faraday'schem Raume und negativem Glimmlicht stand. Wurde das Rohr abgeschlossen, so wurde das Kathodengefälle kleiner; der Grenzwert wurde nach zwei Minuten erreicht und betrug im Durchschnitt 510 Volt; der Einfluß der Zersetzung war also merklich, wenn auch klein.

Das Gefälle an Metallen mußte in kurzer Zeit an immer wieder frisch polierten Elektroden gemessen werden. Es betrug an Platin etwa 490 Volt, an Kupfer etwa 484 Volt, an Zink etwa 479 Volt; letzterer Wert dürfte wohl deswegen zu groß sein, weil wahrscheinlich der Einfluß einer geringen Kohleschicht auf diesem Metall größer ist als an den beiden anderen Metallen infolge der größeren Differenz der Kathodengefälle.

Auch im geschlossenen Rohre bedeckten sich die Kathoden mit einer geringen Kohleschicht, die das Kathodengefälle allmählich, wenn auch wenig vergrößerte.

In strömendem Gase war nach $\frac{1}{2}$ Min. der Wert des Kathodengefalles an Kohle beinahe erreicht, während die Metallelektrode ihr Aussehen noch nicht verändert hatte. Nach 3—4 Min. wurde die Politur matter, man sah einen bronzefarbenen Niederschlag, der immer dunkler wurde und nach 9—10 Min. dunkelblau bis schwarz und glänzend aussah. Der Niederschlag verflüchtete sich in der Bunsenflamme; er haftete nicht fest und konnte abgekratzt bzw. mit Schmirgelpapier abgeschabt werden; es kam dann das blanke Metall zum Vorschein, welches das ursprüngliche Kathodengefälle wieder aufwies.

Auf eine Kupferkathode von 2 mm Durchmesser wurde mit einer Stromstärke von 3 Milliamp. 12 Min. lang Kohle niedergeschlagen. Dieselbe wog 0,4 mg. Wenn man das spezifische Gewicht derselben zu 1,9 (Wert für Gaskohle nach Landolt und Börnstein) annimmt, so berechnet sich daraus die Dicke der Schicht zu 0,032 mm. Wie oben erwähnt,

wurde der Grenzwert des Kathodengefälles an Kohle nach einer Minute erreicht. Die niedergeschlagene Schicht war dann also so dick, daß das Metall nicht mehr in Wirksamkeit trat; die für diese Schicht berechnete Dicke beträgt etwa 0,0027 mm (ein Wert, der natürlich nur angenähert ist).

Zehn solcher Elektroden mit Kohleüberzug wurden nebeneinander gelötet. Die Kohle erwies sich photoelektrisch ebenso empfindlich wie eine Rußschicht.¹⁾ Dies wurde so bestimmt, daß eine gleiche mit Terpentinruß überzogene Fläche von derselben Bogenlampe belichtet und die Zeit gemessen wurde, in der sich ein mit den Flächen verbundenes Elektrometer bei der Belichtung um einen bestimmten Betrag entlud. Während also diese elektrolytisch abgeschiedene Kohle ihrem Kathodengefälle nach sich der elektrostatischen Spannungsreihe einordnet, tut sie es ihrer photoelektrischen Empfindlichkeit nach nicht.

Bemerkenswert ist noch folgende auffällige beobachtete Erscheinung: War eine Kathode (die Erscheinung wurde hauptsächlich an einer Kupferkathode studiert, wurde jedoch auch an Platin beobachtet) mit Kohle überzogen, so bildete sich



Fig. 4.

nach einiger Zeit bei großer Stromstärke um das negative Kohlenoxydglimmlicht eine rötlich-violette Aureole, die jedoch nicht der Form des Kohlenoxydlichtes folgte, sondern an der Spitze der Kathode und an der Glaswand am schmalsten, in

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 152. 1902.

der Mitte am breitesten war. Fig. 4 zeigt eine Photographie dieser Erscheinung. Man sieht in der Mitte die Kathode, daran schließt sich die erste Glimmschicht, der Crookesche Raum und die zweite Glimmschicht des Kohlenoxyd mit regelmäßiger Gestalt an; dann kommt die Aureole mit beinahe eiförmiger Gestalt. Ging die Entladung mit 2—3 Milliamp. längere Zeit durch das Rohr, so verschwand allmählich die Kohle und mit ihr die Erscheinung, oder dieselbe wurde doch sehr schwach, während das Kupfer wieder poliert aussah. Die sofort herausgenommene Kathode war dann so heiß, daß man sie nicht anfassen konnte. Wurde die Kathode abgekühlt und auf derselben wieder Kohle niedergeschlagen, so trat die Erscheinung wieder ein.

Ein Einfluß derselben auf das Kathodengefälle wurde nicht bemerkt.

Das Spektrum dieser Aureole wies drei helle Banden auf, welche nicht dem Kohlenoxyd angehörten; die Wellenlängen derselben, welche wegen Lichtschwäche nicht genau gemessen werden konnten, waren etwa 586, 543 und 473 μ . Dieselben gehören weder dem Kohlenoxyd noch dem Quecksilber noch sonst einem in Betracht kommenden Elemente an. Entweder rührt die Erscheinung von zerstäubter bzw. verflüchteter Kohle oder von einer Kohlenwasserstoffverbindung her, zu der der Wasserstoff aus dem Metall kam, da das Kohlenoxyd zuverlässig trocken war.¹⁾

Es soll später auf diese Erscheinung (unter F.) zurückgekommen werden.

E. Kathodengefälle und Spektrum der Kohlensäure.

Reine Kohlensäure wurde aus einer Lösung von Natriumbikarbonat in gut ausgekochtem, destilliertem Wasser und luft-

1) Die Werte für das Kathodengefälle in Kohlenoxydgas dürften sämtlich etwas zu groß sein, da der Abstand zwischen Kathode und Sonde 3—4 mm betrug, so daß die Sonde nicht den Crookeschen Raum berührte. Diese Untersuchungen gingen zeitlich denen im Ammoniak voraus; es sind daher nach dem unter C. Gesagten etwas kleinere Werte zu erwarten. Da jedoch diese Werte bei kleinen Drucken erhalten wurden, so sind sie mit den übrigen gut vergleichbar.

freier verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Sie wurde durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die verwandte Kapillare war 3 cm lang und hatte einen Durchmesser von 0,1 mm.

Eine Ausscheidung von Kohle an der Kathode wurde erst nach sehr langem Arbeiten bemerkt.

Das auf die unter C. gekennzeichnete Weise gemessene Kathodengefälle in Kohlensäure an Platin betrug im Durchschnitt 475 Volt, an Kupfer 460 Volt, an Zink 410 Volt, wenn die Sonde an der Grenze des Crookeschen Raumes stand.

Das negative Glimmlicht sah in strömendem Gase rein blau aus, das positive schwach rosa. Ersteres wurde in ruhendem Gase nach wenigen Sekunden grünlich und nahm schließlich die Farbe des Kohlenoxydlichtes an, letzteres wurde fast momentan grünlich weiß.

Das Spektrum des negativen Glimmlichtes in Kohlensäure hatte mehrere Banden im Blauen und Grünen, eine hellere im Orange und im Rot. Die letztere ist auch schon von Plücker¹⁾ im abgeschlossenen Geisslerrohr im Anfange der Entladung bemerkt worden.

Große Genauigkeit war bei der Ausmessung des Spektrums der Kohlensäure wegen zu geringer Lichtintensität nicht möglich. Vergrößerte man die elektrische Intensität und damit die Helligkeit des Lichtes, so traten die Kohlenoxydbanden hervor, während die Kohlensäurebanden nicht viel heller wurden.

Zur Bestimmung der Wellenlängen der Kohlensäurebanden bediente ich mich eines kleinen geeichten Handspektroskopes mit einer Skala, welche die Wellenlänge abzulesen gestattete.

Es wurden folgende Banden gemessen (ausgedrückt in $\mu\mu$):

650	500
594	478
570	460—455 (mehrere Banden).

Sehr hell ist namentlich die orange Linie 500 $\mu\mu$. Im violetten Teile des Spektrums waren noch sichere Unterschiede zwischen Kohlensäure- und Kohlenoxydspektrum vorhanden.

1) J. Plücker, Pogg. Ann. 107. p. 497. 1859.

Doch war die Messung in diesem Gebiete des Spektrums nicht auszuführen.

In einem Spektralrohre mit Kapillare war die Zersetzung so stark, daß nur das Kohlenoxydspektrum erschien.

F. Kathodengefälle und Spektrum des Methan.

Das Methan wurde aus Aluminiumkarbid und Wasser hergestellt ($\text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CH}_4$); um es von Acetylen, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zu befreien, wurde es mit Aceton, Wasser, ammoniakalischer Kupfersulfatlösung und Kalilauge gewaschen und dann mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Kathodengefälle in Methan ließ sich leider nicht bestimmen, da keine konstante Entladung zu erhalten war. Die Kathode bedeckte sich in strömendem Gase auch mit einem Kathodenniederschlag, der aber nicht blank, sondern rauh war; bei der Entladung liefen an der Oberfläche der Kathode Fünkchen entlang, das Glimmlicht flackerte, kurz die Entladung war stets so inkonstant, daß das Elektrometer immer unruhig war, und das Telephon nicht aufhörte zu singen und zu knacken.

Die Farbe des negativen Glimmlichtes war dieselbe, wie die der unter D. beschriebenen Erscheinung. Die Banden hatten die Wellenlängen 586, 543 und 473μ . Demnach scheint jetzt der Schluß erlaubt, daß die unter D. beschriebene Erscheinung vom Methan (bzw. einem Kohlenwasserstoff) herrührt, wozu der Wasserstoff aus der heißen Elektrode geliefert wurde.

Hierfür spricht auch noch der Umstand, daß die Banden des Methan sehr schnell verschwanden, wenn man ein Rohr mit blanker Kathode mit frischem Methan beschickte und dieses durch den Strom zersetzen ließ. Es traten dann die Wasserstofflinien sehr bald hervor. War dagegen die Kathode mit Kohle bedeckt, so wurden die Methanbanden bei der Zersetzung des Gases im abgeschlossenen Rohr zwar bedeutend schwächer, verschwanden aber erst nach längerer Zeit oder überhaupt nicht.

G. Kathodengefälle und Spektrum im Stickstoffdioxyd.

Reines Stickstoffdioxyd wurde durch Erhitzen von Bleinitrat zusammen mit Stickstofftetroxyd und Sauerstoff erhalten. $\left(2\text{PbNO}_3 = \frac{(\text{N}_2\text{O}_4)}{2\text{NO}_2} + 2\text{PbO.}\right)$ Die entweichenden Gase gingen durch ein Trockenrohr, ferner durch ein Kühlrohr, in welchem das Gemisch von Stickstoffdioxyd und -tetroxyd verflüssigt wurde. Das Kühlrohr wurde dann abgeschmolzen und durch Erwärmen der Flüssigkeit der erwünschte Druck erreicht. Die Luft wurde durch mehrmaliges Sieden der Flüssigkeit vertrieben.

Um im Entladungsrohr nur Stickstoffdioxyd zu erhalten (nach Ostwald ist das Gemisch bei 2,3 cm Druck und 100° C. vollständig dissoziiert), wurde dasselbe mit einer Glasschlange in ein Bad von Paraffinöl gebracht, welches durch eine elektrische Heizspirale auf 110–115° erwärmt wurde. Das Gas ging dann zuerst durch ein Phosphorpentoxydrohr, dann durch die Glasschlange und durch das Entladungsrohr an der Kathode vorbei, so daß anzunehmen war, daß nur Stickstoffdioxyd die Kathode umspülte.

Als Mittelwert aus mehreren Messungen für das Kathodengefälle in Stickstoffdioxyd an Platin wurde 387 Volt gefunden, bei Drucken von 5–7 mm.

Wurde das Entladungsrohr nicht erwärmt, fand also der Durchgang des Gases durch dasselbe bei Zimmertemperatur (10° C.) statt, so wurden für das Kathodengefälle in dem Gemische von Stickstoffdioxyd und -tetroxyd Werte gefunden, die sich von dem obigen nicht merklich unterscheiden. Es läßt sich auch wohl annehmen, daß bei den verwandten Drucken der Dissoziationsgrad schon einen ziemlich hohen Betrag erreicht hat, trotz der geringen Temperatur.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigte das Kathodengefälle im abgeschlossenen Rohre: Mit zunehmender Zersetzung des Stickstoffdioxyds nahm das Kathodengefälle sehr schnell ab, erreichte ein Minimum und fing dann wieder an zu wachsen. Bisweilen war das Minimum sehr stark (vgl. Fig. 5, I), bisweilen nur sehr schwach ausgeprägt (Fig. 5, II),

ohne daß hierfür ein sichtbarer Grund oder ein Unterschied in den Versuchsbedingungen vorlag. Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit des Kathodengefälles von der Zeit im abgeschlossenen Gasvolumen; beide Kurven wurden bei gleichen Drucken ($p = 6 \text{ mm}$) und gleicher Stromstärke ($i = 1,5 \cdot 10^{-3}$) erhalten. Auch war es nicht möglich, durch Veränderung des Druckes oder der Stromstärke die eine oder die andere Kurve zu erhalten. Vielleicht hat dies seinen Grund in Diffusionsvorgängen.

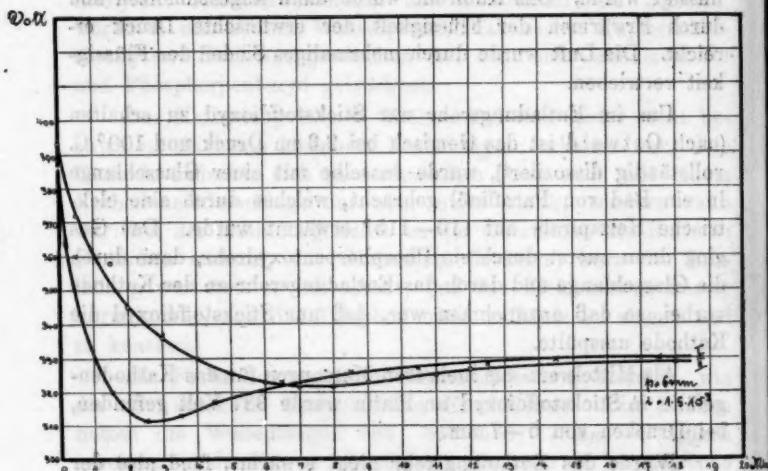


Fig. 5.

Wird die Abnahme des Kathodengefälles durch die Zersetzung des Stickstoffdioxys bedingt, so läßt sich der Anstieg vielleicht durch die gleichzeitige Bildung einer mehrwertigen Stickstoff-Sauerstoffverbindung oder durch Rückbildung von Stickstoffdioxid erklären.

Das Aussehen der Entladung, welches sich von dem der Entladung in anderen Gasen wesentlich unterschied, war sowohl in diesen beiden Fällen, als auch in den beiden anderen untersuchten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen das gleiche. Es soll deshalb nur an dieser Stelle eine genaue Beschreibung stattfinden, auf welche ich mich später beziehen will.

Das bläulichweiße negative Glimmlicht im Stickstoffdioxyd war von einer dritten nicht scharfbegrenzten Glimmschicht von gelblicher Farbe umgeben. Das positive Glimmlicht sah bei Drucken von 3—7 mm bläulich aus und war gleichfalls von einer gelblichen Lichtschicht umgeben. Letztere erfüllte bei Drucken von 1—3 mm das ganze Rohr bis zu dem ziemlich großen Faradayschen Raume; ebenso dehnte sich die dritte negative Glimmschicht bis zur Glaswand auch noch hinter dem bläulichweißen Glimmlicht aus, während das bläuliche anodische Glimmlicht fast ganz verschwand. Besonders auffällig war aber, daß das gelbe Licht mit fast gleicher Helligkeit auch den Raum hinter der Anode ausfüllte und sich selbst in benachbarte Glasröhren fortpflanzte, wo es dann allmählich bis zum Verschwinden abnahm. Fig. 6 gibt eine Skizze dieser Erscheinung. (Vgl. auch Fig. 9.)



Fig. 6.

Wie oben schon gesagt ist, war der Unterschied in der Helligkeit zwischen den vor und hinter der Anode liegenden Teilen des gelben Lichtes nicht groß. Um so größer war der Unterschied ihrer Wirkung auf die photographische Platte. Figg. 7 und 8 zeigen dies deutlich: Fig. 7 wurde bei einer Belichtungszeit von 2 Minuten erhalten. Während der untere Teil fast gar keine Schwärzung hervorgebracht hat, ist dies beim oberen Teile schon ganz deutlich der Fall. Die Anode bildet die ziemlich scharfe Trennungslinie. Fig. 8 wurde bei einer Belichtungszeit von 5 Minuten erhalten. Der obere Teil ist bereits ganz schwarz, der untere erst grau.

Es scheint also der obere Teil mehr chemisch wirksames Licht als der untere auszusenden. Hierfür spricht auch noch ein weiterer Umstand: Durch das Licht der Entladung im Stickstoffdioxyd und -tetroxyd wurde das Glas zu sehr leb-

hafter heller Fluoreszenz erregt. Dieses war nun bei dem oberen, dem der Kathode zugeneigten Teile des gelben Lichtes in größerem Maße der Fall als bei dem der Kathode abgewandten Teile, was man in Figg. 7 und 8 auch noch erkennen kann. Demnach dürfte wohl der Schluß erlaubt sein, daß der hinter der Anode liegende Teil des gelben Lichtes sekundären Ursprunges ist, sei es, daß es durch Absorption von ultraviolettem Lichte erregt wird, sei es, daß es sich um



Fig. 7.



Fig. 8.

Phosphoreszenz des Gases handelt oder sei es, daß über die Anode noch hinausfliegende Ionen das hinter demselben liegende Gas zum Leuchten bringen. Auch wird man die dritte Glimmschicht an der Kathode als sekundäre Erscheinung ansprechen müssen.

Ob sich das gelbe Licht auch noch hinter einer das Entladungrohr abschließenden Quarzplatte fortpflanzt, konnte mit Sicherheit nicht unterschieden werden. Doch glaube ich, ein sehr schwaches gelbes Leuchten bisweilen gesehen zu haben.

Zur Untersuchung des Spektrums in den einzelnen Teilen der Entladung wurde ein Geisslersches Spektralrohr verwandt. Fig. 9 zeigt die typische Erscheinung in demselben.

Das gelbe Licht der durch die Anode getrennten Teile in der unteren Erweiterung des Rohres zeigte daselbe *kontinuierliche* Spektrum von 650 bis 450 μ mit schnellem Anstieg der Intensität im roten Teile des Spektrums, einem Maximum bei 550 μ und von da ab langsam abfallender Intensität bis zum Blauvioletten.

Das rötlichblaue Licht im kapillaren Teile zeigte außer Stickstoffbanden folgende Banden in μ auf schwachem, kontinuierlichem Grunde, der nach obigem verständlich ist. (Die Messungen wurden mit demselben Handspektroskop gemacht wie bei der Kohlen-säure):

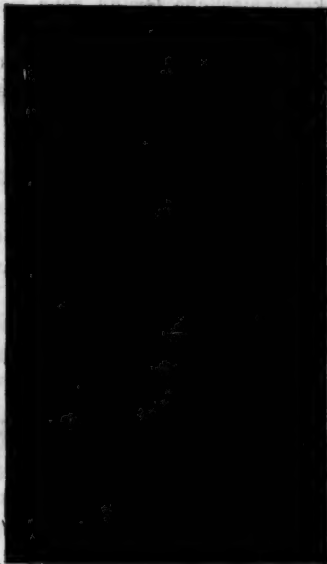


Fig. 9.

636

626

617

601

598

} Sehr helle Banden!

594—584 Mehrere schwache Banden.

583

554—552 Helle Bande.

542

" "

526

521

Dieselben kennzeichneten sich dadurch als Stickstoffdioxid- bzw. -tetroxydbanden, daß sie bei der Zersetzung verschwanden,

bei Zulassen von frischem Gase wieder erschienen. Bei großem Drucke und großer Strömungsgeschwindigkeit waren die Stickstofflinien gar nicht zu sehen, dafür wurden aber auch die Stickstoffdioxyd- bzw. -tetroxydbanden schwächer und der kontinuierliche Grund sehr viel heller, so daß die schwachen Linien kaum zu sehen waren. Es erwies sich deswegen als praktischer, bei geringeren Drucken auf die verschwindenden bzw. neu erscheinenden Linien zu achten und deren Wellenlänge zu bestimmen.

Im negativen, bläulichen Glimmlicht waren wegen geringerer Helligkeit nur die stärkeren Banden zu sehen. Die dritte, gelbe Glimmschicht zeigte dasselbe kontinuierliche Spektrum wie das gelbe, anodische Licht.

Eine Messung mit erwärmtem, d. h. vollständig dissoziiertem Gase wurde nicht ausgeführt, so daß sämtliche optischen Resultate sich auf ein Gemisch aus Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd beziehen. Doch dürfte wohl nach dem oben (p. 567) Gesagten kein wesentlich anderes Resultat zu erwarten gewesen sein.

H. Kathodengefälle und Spektrum in Stickstoffmonoxyd (Stickoxyd).

Reines Stickoxyd wurde durch Eintropfen von konzentrierter Natriumnitritlösung in eine salzsaure Lösung von Eisenchlorid erhalten. ($\text{FeCl}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$). Nachdem das entweichende Gas, welches mittels konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, ganz farblos geworden war, wurde angenommen, daß alle Luft vertrieben war und abgeschmolzen.

Das Kathodengefälle in strömendem Stickoxyd an Platin betrug bei verschiedenen Drucken (5—15 mm) und Stromstärken im Mittel 365 Volt.

Bei der Zersetzung des Gases hatte das Kathodengefälle denselben Verlauf, der im vorigen Abschnitt gekennzeichnet wurde: Zuerst Abfall bis zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Minimum, dann Anstieg bis zu einem Grenzwerte. Fig. 10 zeigt drei derartige Kurven, die unter gleichen Versuchsbedingungen erhalten wurden ($p = 10 \text{ mm}$, $i = 1,7 \times 10^{-3}$).

Hier dürfte der Anstieg durch Stickstoffdioxymbildung zu erklären sein.

Das Aussehen der Entladung in Stickoxyd war genau das gleiche wie in Stickstoffdioxyd. Das gelbe Licht gab ein kontinuierliches Spektrum von 700—490 $\mu\mu$, dessen Intensität bei 700 $\mu\mu$ sehr stark anstieg und vom Grünen ab langsam abfiel.

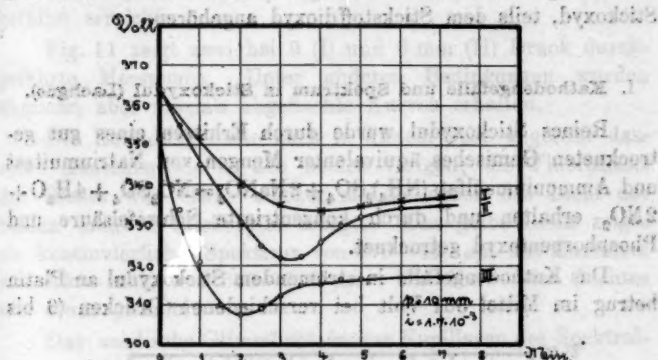


Fig. 10.

Das positive Licht in der Kapillare enthielt folgende Banden in $\mu\mu$:

656	
635	
618	
602	Sehr helle Banden
593	
593—586	Mehrere schwache Banden
554—551	Sehr helle Bande
540	
524	

Ein Vergleich mit dem Spektrum des Stickstoffdioxys zeigt, daß fast alle diese Zahlen mit jenen übereinstimmen. Obwohl vor den Kapillaren bisweilen ein Druck von $2\frac{1}{2}$ Atm. herrschte, die Strömungsgeschwindigkeit im Vakuumspektroskop also sehr groß war, obwohl schwächerer Strom angewandt

wurde, war es nicht möglich, andere Linien zu finden, so daß man es hier also offenbar mit dem Spektrum des Stickstoffdioxys zu tun hat, welches vielleicht dadurch entstand, daß der durch die Zersetzung frei gewordene Sauerstoff mit Stickoxyd sofort Stickstoffdioxid bildete, da ersteres bekanntlich sehr große Affinität zum Sauerstoff hat. Doch ist es auch nicht ausgeschlossen, daß die gemessenen Banden teils dem Stickoxyd, teils dem Stickstoffdioxid angehören.

I. Kathodengefälle und Spektrum in Stickoxydul (Laoghas).

Reines Stickoxydul wurde durch Erhitzen eines gut getrockneten Gemisches äquivalenter Mengen von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaNO}_3 = \text{NO}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$, erhalten und durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrocknet.

Das Kathodengefälle in strömendem Stickoxydul an Platin betrug im Mittel 331 Volt bei verschiedenen Drucken (6 bis

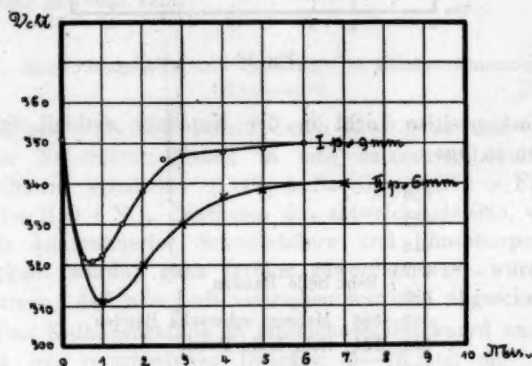


Fig. 11.

9 mm) und Stromstärken. Es konnten nur sechs Messungen gemacht werden, welche 320, 332, 340, 330, 325 und 320 Volt ergaben, weil infolge des großen Gasverbrauches beim Strömen die erste Füllung (mit Natriumnitrat und Ammoniumsulfat) bald verbraucht war und zwei weitere Füllungen heftig explo-

dierten, da die chemische Reaktion zu schnell verlief, weshalb von weiteren Messungen abgesehen wurde.

Der Einfluß der Zersetzung machte sich im Stickoxydul viel mehr geltend als in den beiden vorher untersuchten Stickoxyden. Das sehr scharf ausgeprägte Minimum trat schon nach einer Minute ein, nach dem Anstieg, der auch ziemlich schnell erfolgte, wurde beinahe der Anfangswert des Kathodengefälles erreicht.

Fig. 11 zeigt zwei bei 9 (I) und 6 mm (II) Druck durchgeführte Messungen. Unter anderen Bedingungen wurden ähnliche, aber niemals abgeflachte Kurven erhalten.

Die Entladung hatte auch in diesem Gase ungefähr dasselbe Aussehen wie in den beiden vorigen; die Fluorescenz des Glases war etwas stärker als die durch das Licht der beiden anderen Stickoxyde erregte. Das gelbe Licht zeigte ein kontinuierliches Spektrum von 670—450 μ , das Maximum erstreckte sich von 630—530 μ . Die Farbe des Lichtes war etwas grünlich.

Das anodische Glimmlicht in der Kapillaren des Spektralrohres enthielt folgende Banden (ausgedrückt in μ):

602	} Helle Banden (?)
599	
558	
532	Helle Banden
519	
504	

Die beiden ersten Banden scheinen mit solchen des Stickstoffdioxys identisch zu sein; die letzten gehören aber dem Stickoxydul an.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Wenn man ein zusammengesetztes Gas dauernd durch ein Geisslerrohr strömen läßt, so ist es bei genügender Zuführung frischen Gases möglich, den Einfluß der Zersetzung zu eliminieren und eine konstante Entladung zu erhalten, was dadurch gekennzeichnet wird, daß ein in den Stromkreis eingeschaltetes Telephon ruhig bleibt. Auf dieselbe Weise lassen

sich Spektren solcher zusammengesetzter Gase erhalten, die im geschlossenen Geisslerrohr zu schnell zersetzt werden.

2. Das Strömen des Gases hat auf das Kathodengefälle keinen Einfluß, wie durch Messung des Kathodengefalles in ruhender und strömender Luft gezeigt wurde. Dasselbe betrug in beiden Fällen an Platin etwa 342 Volt.

3. Das Gefälle im negativen Glimmlicht ist vom Drucke abhängig und bei größeren Drucken gegenüber dem Kathodengefälle nicht zu vernachlässigen. Da ich gezwungen war, bei Drucken über 5 mm zu messen, so wurde bei allen Messungen so verfahren, daß sich die Sonde an der Grenze des Crookeschen Raumes befand. Die Werte für das Kathodengefälle in Kohlenoxydgas, sowie alle früher gemessenen sind mit den von mir gemessenen Kathodengefällen wohl vergleichbar.

4. Das Kathodengefälle in Ammoniak betrug bei Platin 370 Volt, an Kupfer etwa 380—385 Volt, an Zink 330 Volt. Das Spektrum des Ammoniak zeigt eine grüne Bande von 560—563 μ .

5. Das Kathodengefälle in Kohlenoxyd an durch den Strom ausgeschiedener Kohle beträgt 525 Volt, an Platin 490 Volt, an Kupfer 484 Volt, an Zink 478 Volt. Es wurde an einer Kohlekathode das Auftreten einer Aureole von eiförmiger Gestalt um das negative Kohlenoxydglimmlicht beobachtet, deren Spektrum dem Kohlenoxyd nicht angehört. Drei Banden mit den Wellenlängen 586, 543 und 473 μ wurden später als dem Methan zugehörig bestimmt. Die bei der Zersetzung ausgeschiedene Kohle war photoelektrisch empfindlich.

6. Das Kathodengefälle in Kohlensäure beträgt an Platin 475 Volt, an Kupfer 460 Volt, an Zink 410 Volt. Das Spektrum der Kohlensäure besteht aus den Banden 650, 594, 570, 500, 473 und 460—455 μ .

7. Das Kathodengefälle in Methan ließ sich wegen Inkonstanz der Entladung, hervorgerufen durch unregelmäßige Kohleausscheidung an der Kathode, nicht bestimmen. Das Spektrum des Methan wurde ausgemessen; es enthält die Banden 586, 543 und 473 μ .

8. Das Kathodengefälle in Stickstoffdioxid beträgt an Platin 387 Volt, in Stickoxyd an Platin 365 Volt, in Stick-

oxydul an Platin etwa 331 Volt. Bei der Zersetzung der Stickoxyde sank das Kathodengefälle zu einem Minimalwerte herab und näherte sich dann ansteigend einem Grenzwerte.

Das Steigen des Kathodengefalles in einem abgeschlossenen Luftvolumen bis auf 400 Volt, welches von Warburg¹⁾ beobachtet wurde, ist nach den mit höherer Oxydationsstufe der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen steigenden Werten für das Kathodengefälle durch Stickstoffdioxydbildung zu erklären.

Das negative Glimmlicht der Stickoxyde, das bläulich-weiß aussah, war von einer dritten gelben, nicht scharf begrenzten Glimmschicht umgeben. Bei Drucken von 1–3 mm verschwand das anodische Glimmlicht; das ganze Rohr wurde vom Faradayschen Raume selbst bis hinter die Anode von einem gelblichen Lichte ausgefüllt, welches ein kontinuierliches Spektrum gab. Das anodische Glimmlicht des Stickstoffdioxyds und des Stickoxyds ergab dasselbe Spektrum, welches die Banden (656), 636 (635), 626, 617 (618), 601 (602), 598 (598), 594–584 (593–586), 562, 554–552 (554–551), 542 (540), 526 (524) und 521 $\mu\mu$ enthielt (die eingeklammerten Werte gelten für Stickoxyd).

Das anodische Glimmlicht des Stickoxyduls enthielt die Banden 602 (?), 599 (?), 553, 532, 529 und 504 $\mu\mu$.

9. Das von Capstick²⁾ aufgestellte Gesetz, wonach sich die Kathodengefälle zusammengesetzter Gase additiv aus den für die Atome der Bestandteile berechneten Gefällen zusammensetzen sollen, konnte nicht bestätigt werden. Der von Capstick gefundene Wert für Ammoniak ist wahrscheinlich zu groß.

Es sei noch erwähnt, daß die von Matthies³⁾ für die Halogenverbindungen des Quecksilbers inzwischen publizierten Werte der Capstickschen Auffassung auch widersprechen.

Die Kathodengefälle an Platin im Chlor, Brom und Jod betragen nach Bode⁴⁾ 320 bzw. 476 bzw. 380 Volt, in Queck-

1) E. Warburg, l. c.

2) J. W. Capstick, l. c.

3) W. Matthies, Ann. d. Phys. 17. p. 675. 1905.

4) G. Bode, Physik. Zeitschr. 6. p. 618. 1905.

silberdampf nach Warburg¹⁾ 340 Volt, während die Kathodengefälle in Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid nach Matthies 365 bzw. 395 bzw. 432,5 Volt betragen.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Für die Anregung zu den Untersuchungen bin ich Hrn. Geheimrat Warburg, für stetiges Interesse und Förderung eben demselben, sowie Hrn. Prof. Drude† zu größtem Dank verpflichtet.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 13. 1890.

(Eingegangen 3. Oktober 1907.)

9. Über die Bedeutung der Resonanz in der Theorie der Spektrallinien; von V. Walfrid Ekman.

Einleitung.

Die Breite der Spektrallinien kann auf zwei wesentlich verschiedenen Ursachen beruhen: teils auf dem von der Bewegung der Strahlungszentren (Gasmoleküle) hervorgebrachten Doppler-Effekt, teils auf dem Umstande, daß in den Strahlungszentren selbst nicht einfach harmonische Schwingungen ausgeführt werden.

Die Bedeutung der erstgenannten Ursache ist als Ergebnis theoretischer Berechnungen von H. Ebert und Lord Rayleigh und der Beobachtungen von Michelson sicher festgestellt; und zwar kann man behaupten, daß im Falle sehr verdünnter Gase der Doppler-Effekt jedenfalls die wesentlichste Ursache der Linienbreite, sowohl bei Emission wie bei Absorption, ist.¹⁾

Um die Verbreiterungserscheinungen bei vergrößerter Dichte zu erklären, muß die zweite der oben erwähnten Ursachen zu Hilfe genommen werden. Man hat zu diesem Zweck viele verschiedene Hypothesen und Theorien aufgestellt²⁾, bei denen vier wesentlich verschiedene Anschauungen zu unterscheiden sind:

1. Daß jedes einzelne Gasmolekül ein kontinuierliches Spektrum emittiere (bzw. absorbiere), und daß die Verbreiterungserscheinungen Folgerungen der *Kirchhoffschen Gesetze* seien. Gegen diese Anschauung hat man u. a. den Einwand erhoben, daß die Verbreiterung nicht, wie die Theorie es fordert, auch bei vergrößerter *Dicke* der emittierenden bzw. absorbierenden Schicht entsteht.

2. Daß die lichterregenden molekularen Schwingungen unter der Einwirkung einer Art von Reibung mehr oder

1) Vgl. hierüber auch O. Schönrock, Ann. d. Phys. 20. p. 995. 1906.

2) Vgl. z. B. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. p. 241 f. und 315 f.

weniger *gedämpft* werden, je nachdem die Dichte des emittierenden Gases größer oder geringer ist. Diese Anschauung ist aber, jedenfalls vom Gesichtspunkte der elektromagnetischen Lichttheorie aus, nicht verständlich.

3. Daß die Inhomogenität der Strahlung durch die *Zusammenstöße* der Moleküle bedingt werde — sei es wegen der plötzlichen Änderungen von Phase und Schwingungsamplitude der freien Schwingungen oder infolge der erzwungenen Schwingungen während der Zusammenstöße. Auch diese Wirkung kann indessen nur ganz unbedeutend sein.¹⁾ Die Spektrallinien werden nämlich nicht merklich verbreitert, selbst wenn — bei unveränderter Dichte des strahlenden Gases — eine vielfach größere Menge eines fremden Gases zugeführt wird. Da ein *Stoß* zwischen zwei ungleichartigen Molekülen nicht gern eine wesentlich verschiedene Wirkung auf die Schwingungen haben kann als ein Stoß zwischen zwei gleichen Molekülen, so muß man schließen, daß die Zusammenstöße überhaupt keine bedeutenden Verbreiterungserscheinungen verursachen können.

4. Daß die molekularen Lichtquellen, die als elektrische Oszillatoren aufgefaßt werden, sich durch *Induktion* gegenseitig beeinflussen. Je größer die Dichte des emittierenden (oder absorbierenden) Gases, um so näher kommen seine Moleküle aneinander, und um so stärker werden also die Störungen, die ihre natürlichen Eigenschwingungen erfahren. Fürst Galitzin gebührt das Verdienst, von diesem Gesichtspunkte aus eine Theorie entwickelt zu haben.²⁾ Seine Theorie ist deshalb besonders beachtenswert, weil sie ungezwungen die *Dichte* des emittierenden (bzw. absorbierenden) Gases als Bedingung für die Verbreiterungserscheinungen in erster Linie stellt. Sie bedarf jedoch in einem wichtigen Punkte der Verbesserung.³⁾ Galitzin behandelt nämlich die Schwingungen zweier molekularen Oszillatoren nach der Theorie quasi-stationärer Ströme,

1) Vgl. hierüber auch O. Schönrock, Ann. d. Phys. 22. p. 209. 1907.

2) B. Galitzin, Bull. St. Petersb. (5) 2. p. 397. 1895 und Wied. Ann. 56. p. 78. 1895.

3) Ich sehe dabei von einigen Unrichtigkeiten und Unklarheiten ganz ab, die die im übrigen sehr verdienstvollen Abhandlungen von Galitzin stören, und auf die zum Teil schon von anderer Seite aufmerksam gemacht worden ist.

was zwar von vornherein zulässig zu sein scheinen mag, da ja der durchschnittliche Abstand der Moleküle im allgemeinen sehr klein im Verhältnis zur Länge der erregten Lichtwellen ist. In Wirklichkeit jedoch ist dies *nicht* zulässig. Hierfür wäre es vielmehr erforderlich — wie ich in einer kürzlich erschienenen Abhandlung nachgewiesen habe¹⁾ —, daß der Abstand der zwei resonierenden molekularen Oszillatoren auch im Vergleich zu ihren eigenen Dimensionen klein, oder jedenfalls nicht groß sei, und diese Bedingung kann in dem vorliegenden Falle nicht als erfüllt betrachtet werden.

Ich werde im folgenden versuchen, dem angedeuteten Mangel in der Galitzinschen Theorie abzuhelpen. Freilich muß ich dabei die möglichst einfachen Annahmen über die molekularen Lichtquellen machen, und es liegt daher in der Natur der Sache, daß die erzielten Resultate keinen Anspruch auf die Vollständigkeit oder Endgültigkeit machen können. Denn die Spektrallinien zeigen so viele Verschiedenheiten in bezug auf Umkehrbarkeit, symmetrische oder unsymmetrische Verbreiterung, Zeeman-Phänomen usw., daß sie — selbst wenn von ihrer Anordnung in Serien abgesehen wird — unmöglich von Oszillatoren einer und derselben einfachsten Art herrühren können.²⁾

Unter den gemachten Annahmen erweist sich das Dämpfungsdekrement der Oszillatoren als maßgebend für die Größe der Verbreiterung. Es ergibt sich, daß bei Benutzung solcher Werte des Dämpfungsdekrementes, als mit den Beobachtungsergebnissen über hohe Interferenzen vereinbar sind, *die tatsächlich beobachteten Linienbreiten erklärt werden können*. Ferner wird mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit gezeigt werden, daß auch *Selbstumkehr* zum Teil — und in gewissen Fällen lediglich — als eine Wirkung der intermolekularen Resonanz erklärt werden muß.

1) V. W. Ekman, Arkiv för Mat., Astron. och Fys. 3. Nr. 23, Stockholm 1907; auch Ann. d. Phys. 24. p. 267. 1907.

2) Neulich hat W. J. Humphreys (Astrophys. J. 23. p. 233—247. 1906) Induktionswirkungen zwischen J. J. Thomson'schen Elektronringen untersucht, und gezeigt, wie in dieser Weise verschiedene Formen der Verbreiterungserscheinungen qualitativ erklärt werden können.

1. Die Schwingungen zweier molekularen Oszillatoren.

Der Einfachheit halber wollen wir nun ein Gas von den folgenden idealen Eigenschaften berücksichtigen.

Sämtliche Gasmoleküle seien untereinander vollständig gleich und jedes derselben bestehe aus „Materie“ irgend einer Art, elektrisch geladen oder nicht, und aus *einer* elementaren Elektrizitätsmenge (Elektron). Das Elektron soll um eine stabile Gleichgewichtslage in allen Richtungen Sinusschwingungen von einer und derselben Periode ausführen können; und diese Schwingungen sollen lediglich durch die Energieausstrahlung gedämpft werden. Dagegen lassen wir Rotationsbewegungen des Elektrons außer Betracht. Weiter noch nehmen wir an, daß die Schwingungsweite des Elektrons im Vergleich zur Wellenlänge des erregten Lichtes sehr klein¹⁾, und das logarithmische Dämpfungsdekrement der Schwingungen ebenfalls sehr klein ist. (Wie ich in den oben angeführten Abhandlungen gezeigt habe, sind die zwei letztgenannten Annahmen nicht voneinander unabhängig, die zweite ist aber eine physikalisch notwendige Folgerung der ersteren. Auf die Kleinheit des Dämpfungsdekrements kann man bekanntlich auch unmittelbar aus der hohen Interferenzfähigkeit der Spektrallinien oder, was auf dasselbe herauskommt, aus ihrer geringen Breite schließen.)

Wir wollen zunächst ein aus zwei solchen Gasmolekülen bestehendes System betrachten. Sie sollen also so weit von den übrigen Molekülen entfernt sein, daß sie von den Schwingungen derselben nicht merklich beeinflußt werden. Ferner soll ihr gegenseitiger Abstand bedeutend größer (oder wenigstens nicht kleiner) als ihre eigenen Lineardimensionen sein. Die elektrischen Schwingungen eines solchen Systems habe ich in einer vorhergehenden Abhandlung untersucht.²⁾ Um dieselbe darzustellen, wollen wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem (x, y, z) benutzen, dessen z -Achse mit der Verbindungslinie der

1) Die Durchmesser der Moleküle, die man berechnet hat, sind im allgemeinen mehr als 1000 mal kleiner als die Wellenlänge des violetten Lichtes.

2) V. W. Ekman, l. c. Ann. d. Phys. Hinsichtlich der Herleitung der unten zusammengestellten Ergebnisse wird auf diese Abhandlung hingewiesen.

beiden Moleküle zusammenfällt. Die allgemeinste Schwingungsart des betrachteten Systems ist dann aus sechs einfachen Schwingungsarten zusammengesetzt, die wir Partialschwingungen nennen wollen. Diese sind gedämpfte Sinusschwingungen, an denen beide Oszillatoren mit gleicher Energie und mit gemeinsamen Schwingungsrichtungen teilnehmen. Mit jeder der drei Achsenrichtungen laufen zwei Partialschwingungen parallel; in der einen schwingen die Oszillatoren gleichphasig (d. h. die beiden Elektronen bewegen sich immer in gleicher Richtung¹⁾, in der anderen schwingen sie mit entgegengesetzten Phasen).

Wir wollen im folgenden annehmen, daß der Abstand der Oszillatoren einen kleinen Bruchteil (etwa ein Zehntel oder kleiner) der Wellenlänge beträgt. Dann sind die drei Partialschwingungen, an denen die Oszillatoren mit *entgegengesetzten* Phasen teilnehmen, beinahe *ungedämpft*, während die drei übrigen Partialschwingungen beinahe *die doppelte Dämpfung* eines allein schwingenden Oszillators haben. Für die Strahlung sind natürlicherweise nur die drei gedämpften Partialschwingungen von Bedeutung. Unter den letzteren hat diejenige, die in der z -Richtung vor sich geht, die kleinste Schwingungszahl ν_a ; die zwei übrigen Partialschwingungen haben gleiche Schwingungszahlen, die wir mit ν_e bezeichnen wollen. Wird mit ν_0 die natürliche Schwingungszahl der Oszillatoren, mit σ ihr (natürliches) logarithmisches Dämpfungsdekrement, mit r der Abstand der Moleküle und mit λ die der Schwingungszahl ν_0 entsprechende Wellenlänge bezeichnet, so sind:

$$(1a) \quad \nu_a = \nu_0 - \frac{3\sigma\nu_0}{2\pi} \left(\frac{\lambda}{2\pi r} \right)^2,$$

$$(1b) \quad \nu_e = \nu_0 + \frac{3\sigma\nu_0}{4\pi} \left(\frac{\lambda}{2\pi r} \right)^2.$$

Diese Resultate bleiben auch dann gültig, wenn die Moleküle sich relativ zueinander mit Geschwindigkeiten bewegen, die im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit klein sind. Die Schwingungszahlen ändern sich natürlicherweise dabei allmählich mit dem Werte von r , und im allgemeinen findet

1) (In den vorhergehenden, hier angeführten Abhandlungen habe ich die Gleichphasigkeit in einer verschiedenen Weise definiert.)

gleichzeitig ein stetiger Energieaustausch zwischen den verschiedenen Partialschwingungen statt. In letzterer Hinsicht ist jedoch ein wichtiger Ausnahmefall zu bemerken, wenn nämlich die Verbindungslinie der Moleküle bei der Bewegung eine unveränderliche Richtung beibehält, d. h. erstens, wenn die Moleküle bei unveränderter Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung zusammenstoßen würden, zweitens, wenn sie nach einem Zusammenstoße mit unveränderlichen Bewegungsrichtungen und Geschwindigkeiten sich wieder voneinander entfernen. In diesem Falle bleibt die Individualität der einzelnen Partialschwingungen beständig erhalten. Oder genauer ausgedrückt: durch die Bewegung der Moleküle geht in jedem Augenblick das gerade vorhandene Schwingungssystem in ein neues System über; dabei wird jede Partialschwingung des alten in die *entsprechende* Partialschwingung des neuen Systems umgewandelt, ohne anderen Energieverlust als den, der der Dämpfung der bezüglichen Partialschwingung entspricht.

Um mit bestimmten Zahlenwerten zu arbeiten, wollen wir Licht von $5 \cdot 10^{-5}$ cm Wellenlänge (also eine grüne Spektrallinie) voraussetzen. Dann ist $\nu_0 = 6 \cdot 10^{14}$. Die Dämpfung ist von M. Abraham unter Zuhilfenahme gewisser hypothetischen Annahmen theoretisch berechnet worden.¹⁾ Wir werden sowohl den aus seiner Berechnung hervorgehenden Wert $\sigma = 5 \cdot 10^{-8}$ wie auch größere Werte benutzen. Die Abnahme der Schwingungsenergie wird durch den Dämpfungsfaktor $e^{-2\sigma\nu_0 t}$ ausgedrückt.

Ferner wollen wir nach der Berechnung von M. Planck annehmen, daß 1 ccm Gas bei 0° und Atmosphärendruck $2,76 \cdot 10^{19}$ Moleküle enthält.²⁾

2. Ein unendlich verdünntes Gas.

Es liegt nahe, zu denken, daß selbst bei beliebig großer Verdünnung eines emittierenden (nicht aber eines absorbieren-

1) M. Abraham, Elektromagnetische Theorie der Strahlung p. 70, Leipzig 1905. — *Bemerkung bei der Korrektur.* Die Dämpfung eines schwingenden Elektrons wurde schon 1900 von E. Wiechert (Arch. Néerland., Jubelband für H. A. Lorentz) berechnet, und zwar mit wesentlich demselben Resultat wie später von Abraham.

2) M. Planck, Vorles. über die Theorie der Wärmestrahlung p. 162. 1906.

den) Gases die Resonanz dennoch eine beträchtliche Verbreiterung verursachen müßte. Denn die Oszillatorschwingungen können wohl nur bei den Zusammenstößen erregt werden, und es müssen daher eben die am stärksten schwingenden Oszillatoren zu Paaren angeordnet sein, und je zwei in sehr kleinem Abstände voneinander sich befinden.¹⁾

Die Tatsache, daß die Emissionslinien stark verdünnter Gase keine andere Verbreiterung zeigen, als aus dem Dopplerschen Prinzip folgt, läßt sich jedoch leicht erklären, indem die Ausstrahlung eines Oszillatorpaares verschwindend klein ist in der Zeit, in der die Oszillatoren nahe genug bleiben, um einander beträchtlich zu beeinflussen. Nehmen wir z. B. die Werte

$$\nu_0 = 6 \cdot 10^{14}, \lambda = 5 \cdot 10^{-5}, \sigma = 5 \cdot 10^{-8}, r = 0.04 \lambda = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

an, wo r den Abstand der Oszillatoren bedeutet. Werden diese Werte in Gleichung (1a) eingesetzt, so findet man für die Veränderung der Schwingungszahl: $-(\nu_a - \nu_0) = 15 \cdot 10^{-7} \nu_0$, was einer Veränderung der Wellenlänge um nur 0,008 Å.-E. entspricht. Bei einer Molekulargeschwindigkeit von 50000 cm pro Sekunde (Quecksilberdämpfe von 2100° C.) wird aber die Strecke $r = 2 \cdot 10^{-6}$ cm in nur $4 \cdot 10^{-11}$ Sekunden zurückgelegt; und selbst mit dem doppelten Dämpfungsdekrement eines einzelnen Oszillators wird in dieser Zeit nur 0,5 Proz. der gesamten Schwingungsenergie ausgestrahlt. Es würde also keine Linienverbreiterung von merkbarer Größe und merkbarer Lichtstärke entstehen, falls das Dämpfungsdekrement den angenommenen kleinen Wert hat.

Ferner muß man annehmen, daß durch den Zusammenstoß zweier gleichen molekularen Oszillatoren die zwei Elektronen gleiche und entgegengesetzt gerichtete Geschwindigkeiten er-

1) Freilich wäre es denkbar, wenn man sich z. B. auf den Boden der Lockeyerschen Dissoziationstheorie stellt, daß die Schwingungen nur bei der Zersplitterung eines Atomes in seine Dissoziationsprodukte oder bei der Wiedervereinigung der letzteren merklich erregt werden. Falls dabei nur verschiedenartige Oszillatoren in der Nähe voneinander erregt werden, würden keine beträchtlichen Resonanzwirkungen entstehen. Ein solcher Fall liegt jedenfalls außerhalb des Gebietes unserer gegenwärtigen sehr einfachen Voraussetzungen.

halten. *Es werden also nur diejenigen Partialschwingungen erregt, die bei geringem Abstände der beiden Oszillatoren ungedämpft verlaufen.* Wird dieser Umstand berücksichtigt und die den Gleichungen (1a, b) entsprechenden genauen Gleichungen¹⁾ in Anwendung gebracht, so findet man, daß σ einen etwa hundertmal größeren Wert als den oben angenommenen haben müßte, damit 1 Proz. der Lichtstärke 0,01 Å.-E. oder mehr zur Seite des hellsten Teiles der Spektrallinie fallen würde. Ein so großer Wert von σ ist aber mit den von Michelson beobachteten Interferenzen bei sehr hohen Gangunterschieden unvereinbar.²⁾ Die Hälfte, oder etwa $\sigma = 2 \cdot 10^{-6}$ kann als ein Maximalwert angenommen werden, jedenfalls für die feineren Linien, und es kann also behauptet werden: *Linienverbreiterung entsteht nicht durch Resonanz zwischen denjenigen Oszillatoren, die durch Zusammenstoß eben erregt sind; sie kann nur durch Resonanz zwischen Oszillatoren entstehen, die schon vor dem Zusammentreffen schwingen.*

3. Die Größe der Verbreiterung durch Druck.

Es sei N die Anzahl von Molekülen in 1 ccm Gas. N soll eine sehr große Zahl sein. Dann gibt es im Mittel ein Gas-molekül innerhalb jeder Kugelfläche, deren Radius R der Gleichung:

$$\frac{1}{N} = \frac{4}{3} \pi R^3$$

genügt. Es sei ferner n die Anzahl der Moleküle, die in einem bestimmten Augenblicke beträchtliche Schwingungen ausführen, und ihre mittlere Energiemenge sei ϵ . Legen wir um jedes dieser Moleküle als Mittelpunkt eine Kugelfläche mit dem Radius R , so findet sich innerhalb jeder Kugelfläche im Mittel noch beinahe ein Molekül. Dabei wird natürlicherweise nicht das zum Kugelzentrum gewählte Molekül mitgerechnet, und ebensowenig dasjenige, mit dem dieses eben zusammen-

1) V. W. Ekman l. c., Ann. d. Phys. Gleichung (9—10).

2) Dies läßt sich aus den in Kayzers Handbuch der Spektroskopie 1. p. 591—592 abgedruckten „Sichtbarkeitskurven“ der Interferenzfransen berechnen.

gestoßen ist. Innerhalb sämtlicher n Kugelflächen können also n Moleküle gezählt werden, aber in Wirklichkeit sind weniger Moleküle vorhanden, weil einige gleichzeitig innerhalb zwei oder mehrerer Kugelflächen sich befinden und also mehrmals gezählt werden.

Legen wir die Kugelflächen mit denselben Zentren und mit dem Radius xR , wo $x < 1$, so können innerhalb sämtlicher dieser Flächen $x^3 n$ Moleküle aufgezählt werden (außer den zusammengestoßenen selber). Wenn x^3 eine sehr kleine Zahl ist, so ist dabei sowohl die Anzahl von Molekülen, die gleichzeitig innerhalb zwei oder mehrerer Kugelflächen auftreten, wie auch die Anzahl von Kugelflächen, die zwei oder mehrere Moleküle enthalten, verschwindend klein. Es gibt also dann wirklich $x^3 n$ schwingende Moleküle, die miteinander oder mit anfänglich nicht schwingenden Molekülen zu Paaren angeordnet sind, mit einem gegenseitigen Abstand, der kleiner als xR ist. Da sie dieselbe mittlere Energiemenge e wie die übrigen schwingenden Moleküle haben, so ist die gesamte Energiemenge, die diesen Molekülpaaren zukommt, gleich $x^3 n e$, und durch Differentiation in bezug auf x findet man, daß $3 n e x^2 dx$ die gesamte Schwingungsenergie der Molekülpaare darstellt, deren gegenseitige Abstände zwischen den Grenzwerten xR und $(x + dx)R$ liegen. Die totale Schwingungsenergie des ganzen Gasvolumens ist $n e$.

In den Fällen, die wir hier zu berücksichtigen haben, ist der Abstand xR immer klein im Verhältnis zur Wellenlänge. Selbst bei 2500° C. und $0,01 \text{ Atm.}$ Druck ist R nur ungefähr $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ oder $0,04 \lambda$. Die Molekülpaare führen also drei gedämpfte und drei ungedämpfte Arten von Partialschwingungen aus, wie auf p. 582 f. beschrieben wurde; da das Zusammentreffen der molekularen Oszillatoren in ganz unregelmäßiger Weise erfolgt, so fällt auf jede Art von Partialschwingung im Mittel dieselbe Energiemenge. Ferner ist das Strahlungsderelement dieser Partialschwingungen im Mittel dasselbe wie im Falle eines allein schwingenden Oszillators. Die Molekülpaare, deren Abstände zwischen den Werten xR und $(x + dx)R$ liegen, strahlen also eine Energiemenge aus, die zu der ganzen vom Gase ausgestrahlten Energiemenge im Verhältnis:

$$(2) \quad 3 n e x^2 dx / n e = 3 x^2 dx$$

steht.¹⁾ Für zwei der gedämpften Partialschwingungen liegen die Schwingungszahlen zwischen $\nu_0 + \mu$ und $\nu_0 + \mu + d\mu$, für die dritte zwischen $\nu_0 - 2\mu$ und $\nu_0 - 2\mu - 2d\mu$, wo ν_0 die Eigenschwingungszahl der Oszillatoren — also die Schwingungszahl der unverbreiterten Spektrallinie ist, und μ infolge Gleichung (1 a, b) den Wert

$$(3) \quad \mu = \frac{8 \sigma \nu_0 \lambda^3}{32 \pi^4 r^3} = \frac{8 \sigma \nu_0 \lambda^3}{32 \pi^4 x^3 R^3}$$

hat. Setzen wir die ganze ausgestrahlte Energiemenge gleich 1, so kommt also infolge (2) und (3) auf die Schwingungszahlen zwischen $\nu_0 - 2\mu$ und $\nu_0 - 2\mu - 2d\mu$ die Energiemenge

$$x^3 dx = \frac{1}{3} dx^3 = \frac{\sigma \nu_0 \lambda^3}{32 \pi^4 R^3} \frac{d\mu}{\mu^3}$$

und auf die Schwingungszahlen zwischen $\nu_0 + \mu$ und $\nu_0 + \mu + d\mu$ genau das Doppelte. Es ist dann leicht ersichtlich, daß sowohl für positive wie für negative Werte von μ , auf die Schwingungszahlen zwischen $\nu_0 + \mu$ und $\nu_0 + \mu + d\mu$ die Energiemenge

$$\frac{\sigma \nu_0 \lambda^3}{16 \pi^4 R^3} \frac{d\mu}{\mu^3}$$

kommt, d. h. daß die spezifische Strahlungsintensität K für diese Schwingungszahlen den Relativwert

$$K = \frac{\sigma \nu_0 \lambda^3}{16 \pi^4 R^3 \mu^3}$$

hat. Wird K als Ordinate und μ als Abszisse aufgetragen, so bekommt man also eine Intensitätskurve, die aus zwei voneinander getrennten hyperbelähnlichen Zweigen besteht und symmetrisch auf beiden Seiten der Ordinatenachse liegt (Fig. 1, die dick gezogenen Linien).

Über die Voraussetzungen, unter denen diese Resultate abgeleitet wurden, ist folgendes zu bemerken:

1) Dieses Resultat gilt auch, wenn xR im Verhältnis zur Wellenlänge *nicht* klein ist, und wenn also die genaueren, hier nicht abgedruckten Formeln benutzt werden müssen.

Erstens sollte der gegenseitige Abstand xR zweier paarweise angeordneten Moleküle im Verhältnis zu ihren Linear-dimensionen groß sein. Es ist daher zu erwarten, daß die berechnete Intensitätskurve für die kleinsten Werte von x , also damit für große Werte von μ der Wirklichkeit nicht ent-

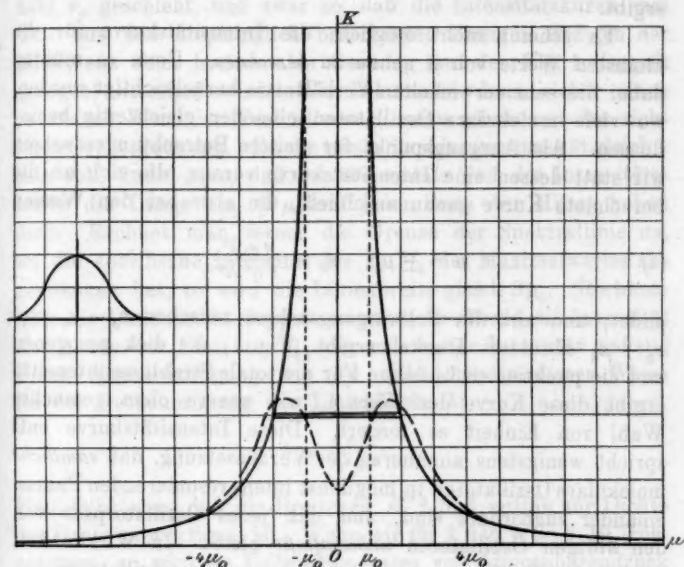


Fig. 1.

spricht. Dieser Fehler ist jedoch von nur untergeordneter Bedeutung, jedenfalls wenn der Gasdruck nicht sehr groß (1 Atm. oder mehr) ist. Denn die Anzahl der Molekülpaaire, für die xR von der Größenordnung der Molekular-dimensionen oder noch kleiner sind, ist dann sehr gering und ihre Gesamtstrahlung mithin unbedeutend.

Zweitens sollte x^3 eine kleine Zahl sein, d. h. die berechnete Intensitätskurve ist nur für solche Molekülpaaire richtig, bei denen der Abstand xR beträchtlich kleiner als der mittlere Molekularabstand ist. Daß die berechnete Intensitätskurve nicht für beliebig kleine Werte von μ (d. h. für

beliebig große Werte von x) richtig sein kann, geht übrigens schon daraus hervor, daß sie anderenfalls eine unendlich totale Strahlungsintensität ergeben würde. Es ist daher notwendig, die Kurve in der Nähe der Ordinatenachse so zu verändern, daß sie den richtigen Wert der totalen Strahlungsintensität ergibt.

Es scheint nicht möglich, die Intensitätskurve für die kleinsten Werte von μ genau zu berechnen. Denn es müßten dabei die sehr verwickelten Verhältnisse berücksichtigt werden, wo viele molekulare Oszillatoren einander gleichzeitig beeinflussen. Als Ausgangspunkt für weitere Betrachtungen setzen wir statt dessen eine Intensitätskurve voraus, die sich an die berechnete Kurve genau anschließt, die aber bei den Werten

$$(4) \quad \mu = \pm \mu_0, \quad \mu_0 = \frac{\sigma \nu_0 \lambda^3}{8 \pi^4 R^3}$$

endet, und also für Schwingungszahlen zwischen $\nu_0 - \mu_0$ und $\nu_0 + \mu_0$ absolutes Dunkel ergibt (Fig. 1, die dick gezogenen und die punktierten Linien). Für die totale Strahlungsintensität ergibt diese Kurve den Wert 1, wie unsere oben gemachte Wahl von Einheit es fordert. Diese Intensitätskurve entspricht wenigstens annähernd der Voraussetzung, daß sämtliche molekulare Oszillatoren in möglichst intens resonierenden Paaren einander zugeordnet sind, und daß jedes Oszillatorpaar von den übrigen Oszillatoren *unbeeinflusst* bleibt. In Wirklichkeit wird jeder Oszillator von allen den übrigen Oszillatoren beeinflusst; die Form der eben beschriebenen Intensitätskurve wird daher in der Weise verwischt, daß jeder infinitesimale Teil derselben wieder verbreitert wird. Diese letztere Verbreiterung, die als sekundäre Verbreiterung bezeichnet werden mag, muß sicher nach beiden Seiten hin gerichtet sein. Dagegen ist nicht von vornherein klar, ob sie symmetrisch oder etwa überwiegend nach der Mitte der Spektrallinie gerichtet ist. Wenn man bedenkt, daß die Resonanzwirkung umgekehrt wie die dritte Potenz des Abstandes abnimmt, so wird es jedenfalls klar, daß die sekundäre Verbreiterung in jeder Richtung die Größenordnung μ_0 nicht wesentlich überschreiten kann. Dann wird nur der zentrale Teil der Intensitätskurve beträchtlich modifiziert, etwa wie die gestrichelte Kurve auf der Fig. 1

andeutet¹⁾, und es ist ein Intensitätsminimum in der Mitte der Spektrallinie zu erwarten.

Um wenigstens die Größenordnung der Verbreiterung berechnen zu können, machen wir die Annahme, daß die sekundäre Verbreiterung einseitig gegen die natürliche Schwingungszahl ν_0 geschieht, und zwar so, daß die Intensitätskurve zum Teil aus den ursprünglich berechneten Zweigen und, in der Mitte, aus einer horizontalen Geraden (auf der Fig. 1 doppelt gezogen) bestehen wird. Wir bekommen dann sicher einen zu kleinen Wert der Verbreiterung, wenn schon von der richtigen Größenordnung. Da die totale Strahlungsintensität gleich 1 sein soll, findet man, daß der horizontale Teil der Intensitätskurve die Länge $4\mu_0$ ($2\mu_0$ auf jeder Seite der Mitte) haben muß. Rechnet man ferner die Grenze der Spektrallinie da, wo die spezifische Intensität bis zu $\frac{1}{4}$ des Maximalwertes abgenommen hat, so wird die Linienbreite gleich $8\mu_0$. (Rechnete man die Linienbreite doppelt so groß, so würde die Intensität am Rande der Linie zu $\frac{1}{16}$ der maximalen Intensität sinken.) Unter Berücksichtigung von (4) ergibt sich in dieser Weise für die Größenordnung der Linienbreite δ :

$$\delta = \frac{\sigma \nu_0 \lambda^2}{\pi^4 R^3}.$$

Man sieht also, daß die Breite zu R^{-3} und mithin zur Dichte des Gases proportional ist. Wenn wir für λ den Wert $5 \cdot 10^{-5}$ cm ansetzen, so wird im Falle eines Gases von Atmosphärendruck und 2500° C.: $\lambda^3 \pi^{-4} R^{-3} = 15000$. Die Linienbreite wird, in Schwingungszahl gerechnet, ungefähr $15000 \sigma \nu_0$ oder $75 \cdot 10^6 \sigma$ Ängströmsche Einheiten. Wäre $\sigma = 5 \cdot 10^{-8}$, wie von Abraham berechnet ist, so sollte also die Verbreiterung nur 3,7 Å.-E. pro Atmosphäre betragen. Wird aber $\sigma = 2 \cdot 10^{-6}$ angesetzt, was möglicherweise noch zulässig sein kann, so sollte sich eine Verbreiterung von 150 Å.-E. pro Atmosphäre ergeben. Insofern die gemachten Annahmen über die lichterregenden Oszillatoren zutreffend sind, ist es also nicht unmöglich, Linienverbreiterungen von den wirklich beobachteten Größen durch inter-

1) Bei Berechnung dieser Kurve wurde eine symmetrische sekundäre Verbreiterung wie die durch die kleine Nebenfigur links auf Fig. 1 dargestellte angenommen.

molekulare Resonanz zu erklären. Die größere oder kleinere Verbreiterung sollte auf einem größeren oder kleineren Dämpfungsdekrement der molekularen Oszillatoren beruhen.

Es seien noch einige Umstände kurz erwähnt, die die oben erzielten Resultate in gewisser Weise modifizieren können.

Erstens bleiben die Partialschwingungen nicht unverändert bestehen, sondern ihre Schwingungszahlen ändern sich allmählich, je nach den Bewegungen der Moleküle. Hierdurch entsteht ebenfalls eine Verbreiterung, die mit der Geschwindigkeit der Moleküle, also mit der Temperatur wächst.

Zweitens werden die Moleküle voneinander ponderomotorisch beeinflußt und ihre gegenseitigen Lagen sind daher nicht, wie bisher angenommen, ganz den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen. Man findet leicht, daß die drei ungedämpften Partialschwingungen eine abstoßende Kraft, die drei gedämpften dagegen eine Anziehung zwischen den resonierenden Molekülen hervorrufen. Um die dadurch entstehenden ziemlich verwickelten Verhältnisse zu berechnen, müßte man jedenfalls eine Annahme über die Größe und die Natur der trägen Masse eines Moleküles machen.

Drittens endlich ist die von dem Doppler-Effekt herührende Verbreiterung zu berücksichtigen. Diese modifiziert die Form der Intensitätskurve und wird sogar für dieselbe bestimmend, falls die Dichte des Gases klein genug ist.

4. Unsymmetrische Verbreiterung. Selbstumkehr.

Nach der oben entwickelten Theorie würden die Spektrallinien bei zunehmender Gasdichte symmetrisch verbreitert werden. In Wirklichkeit werden aber die Linien oftmals *unsymmetrisch*, und zwar in den meisten Fällen überwiegend nach rot hin, verbreitert. Meine Versuche, eine solche Assymmetrie zu erklären, haben nur zu negativen Resultaten geführt.¹⁾

1) Galitzin behauptet allerdings (l. c.), daß die gegen Rot verschobene Partialschwingung im allgemeinen intensiver ausfallen müsse, als die nach Violett verschobene. Der Grund, worauf er diese Behauptung stützt (Bull. St. Petersburg (5) 3. p. 32—33. 1895), scheint mir jedoch ein ganz willkürlich angenommener und physikalisch unberechtigter

Man könnte die Ursache darin suchen, daß der Abstand xR der Moleküle nicht, wie angenommen wurde, unendlich klein im Verhältnisse zur Wellenlänge ist. Werden, unter Berücksichtigung dieses Umstandes, anstatt Gleichung (1 a, b) die exakten Formeln benutzt, so ergibt sich in der Tat eine größere Verbreiterung nach Rot hin; der Unterschied fällt aber viel zu gering aus, um die beobachtete Assymmetrie zu erklären. Ferner wäre es denkbar, eine assymmetrische Verbreiterung könnte dadurch verursacht werden, daß einige Moleküle einander so nahe kommen, daß es nicht mehr gestattet ist, ihre Lineardimensionen ihrem Abstände gegenüber zu vernachlässigen. Auch diese Erklärungsweise ist ungenügend, unter anderem weil unsymmetrische Verbreiterung auch bei verhältnismäßig niedrigen Drucken beobachtet werden kann. Die Ursache der Übereinstimmung zwischen Theorie und Wirklichkeit in dieser Hinsicht muß vielmehr in der Wahl des Modells einer Lichtquelle gesucht werden. Denn die Verbreiterungserscheinungen treten in sehr verschiedenartigen Formen auf, wie symmetrische, unsymmetrische oder sogar einseitige Verbreiterung nach Rot oder nach Violett hin, und die sehr einfachen Vorstellungen, die wir uns über die Art der molekularen Oszillatoren gemacht haben, ermöglichen offenbar keine solche Verschiedenartigkeiten. Eine ähnliche Bemerkung habe ich schon in der Einleitung gemacht.

Es wurde schon oben erwähnt, daß ein *Intensitätsminimum in der Mitte der Spektrallinie zu erwarten ist*, etwa wie durch die gestrichelte Linie auf Fig. 1 angedeutet. Dieses Resultat ist wohl nicht als sicher zu betrachten, da die Wirkung der sekundären Resonanz nicht berechnet, sondern nur geschätzt werden konnte. Falls aber das Minimum wirklich existiert, so trägt es offenbar zu der Erscheinung bei, die unter dem Namen *Selbstumkehr* bekannt ist. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß in vielen Fällen die Selbstumkehr in der gebräuchlichen Weise (durch Absorption in den äußeren kühleren Teilen einer Flamme) erklärt werden muß, und die Resonanz

zu sein. Auch die Erklärung, die Mebius für dieselbe Erscheinung gibt (Öfvers. K. Vet. Akad. Förh. Nr. 8. p. 485. 1898), ist unrichtig und, wenn ich sie richtig verstanden habe, in Widerspruch mit dem Energieprinzip.

jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielt. Es genügt, an den von Kayser erwähnten Fall zu erinnern, wo Selbstumkehr ohne Verbreiterung entsteht.¹⁾ Auch der Umstand, daß die Selbstumkehr im allgemeinen am deutlichsten an den Enden der Spektrallinie, die Verbreiterung dagegen in ihrer Mitte am größten ist, spricht für die Richtigkeit der Auffassung, daß die Hauptursache der Selbstumkehr nicht in Resonanz, sondern in Absorption gesucht werden muß.

Wenn ich es dennoch wage, die Resonanz als eine wahrscheinlich mitwirkende Ursache der Selbstumkehr hervorzuheben, so beruht das darauf, daß gewisse Fälle von Selbstumkehr sonst schwer zu erklären wären. Im besonderen denke ich dabei an eine von C. A. Young gemachte Beobachtung über *Selbstumkehr einer Absorptionslinie*.²⁾ Wenn eine Na-Flamme sehr hell ist, sieht man die *D*-Linien umgekehrt; setzt man hinter sie ein Kalklicht, so wird die Mitte wieder hell, und anstatt der beiden *D*-Linien sind jetzt vier schwarze Linien sichtbar. Kayser erklärt nun diese Erscheinung als eine Folgerung des Kirchhoffschen Gesetzes, was jedoch nicht richtig sein kann.

Um dies klarzulegen, denken wir uns, daß die Flamme aus mehreren Schichten von verschiedenen Temperaturen besteht, daß aber das Emissions- und Absorptionsvermögen *A* jeder einzelnen Schicht für die *Mitte* der Spektrallinie am größten ist, und gegen beide Seiten abfällt. Es soll bewiesen werden, daß unter solchen Umständen die Lichtstärke nicht bei Emission ein Minimum und bei Absorption ein Maximum in der Mitte der Spektrallinie haben kann. Bezeichnen wir die Mitte der Spektrallinie mit (1) und einen beliebig gewählten Teil an der Seite derselben mit (2). Bezeichnen wir ferner mit E_1 bzw. E_2 die spezifische Strahlungsintensität bei Emission (d. h. ohne Kalklicht) und mit E'_1 bzw. E'_2 die spezifische Strahlungsintensität bei Absorption (d. h. wenn das Kalklicht hinter der Flamme angebracht worden ist). Es soll dann bewiesen werden, daß nicht gleichzeitig $E_1 - E_2$ negativ und $E'_1 - E'_2$ positiv sein können. Wir betrachten zuerst den

1) H. Kayser, Handb. d. Spektr. 2. p. 385.

2) C. A. Young, Nature 21. p. 274. 1880; vgl. H. Kayser, l. c. p. 364.

Fall, wo die Flamme aus einer einzigen homogenen Schicht von der Temperatur t bestehe. Es sei e die spezifische Intensität der schwarzen Strahlung bei der Temperatur t und E_0 die spezifische Strahlungsintensität des Kalklichtes. Sowohl e wie E_0 können als über die ganze Breite der Spektrallinie konstant betrachtet werden. Dagegen seien A_1 und A_2 das Absorptionsvermögen der Flamme für die Wellenlängen 1 bzw. 2 und $A_1 > A_2$. Es ist dann:

$$E_1 = A_1 e; \quad E_1' = E_0 + A_1(e - E_0),$$

$$E_1 - E_2 = (A_1 - A_2)e; \quad E_1' - E_2' = (A_1 - A_2)(e - E_0)$$

und mithin

$$E_1 - E_2 > E_1' - E_2'.$$

Es ist nun leicht zu zeigen, daß diese Ungleichung für eine von beliebigen Schichten zusammengesetzte Flamme gilt. Es genügt in der Tat anzunehmen, daß sie für eine gewisse Reihe von Schichten gilt, und zu zeigen, daß sie dann gültig bleibt, wenn noch eine Schicht hinzugefügt wird. Wir beziehen also die Größen e , A_1 und A_2 mit derselben Bedeutung wie vorher auf die vorderste Flammenschicht, die Größen E_1 , E_2 , E_1' , E_2' auf die Strahlung der Flamme ohne und mit Kalklicht, *bevor* die vorderste Schicht hinzugefügt wird, und E_1 , E_2 , E_1' , E_2' , *nachdem* sie hinzugefügt worden ist. Dann ist:

$$E_1 = E_1 + A_1(e - E_1); \quad E_2 = E_2 + A_2(e - E_2),$$

$$E_1 - E_2 = (E_1 - E_2)(1 - A_2) + (A_1 - A_2)(e - E_1)$$

und in gleicher Weise:

$$E_1' - E_2' = (E_1' - E_2')(1 - A_2) + (A_1 - A_2)(e - E_1').$$

Da infolge unserer Annahmen:

$$E_1 - E_2 > E_1' - E_2'; \quad A_2 < 1; \quad A_1 > A_2; \quad E_1' \geq E_1,$$

so ist dann auch:

$$E_1 - E_2 > E_1' - E_2',$$

was bewiesen werden sollte; und aus dieser Ungleichung folgt, daß nicht gleichzeitig $E_1 - E_2$ negativ und $E_1' - E_2'$ positiv sein können. *Es ist also unmöglich, daß eine Spektrallinie infolge des Kirchhoffschen Gesetzes allein sowohl in Emission wie in*

Absorption. Selbstumkehr zeigen kann. Wenn eine solche Erscheinung existiert, so muß dies vielmehr davon herrühren, daß die Strahlungsintensität einzelner Flammenschichten in der Mitte der Spektrallinie ein Minimum haben. Es liegt dann nahe, die Ursache in der oben erwähnten Wirkung der Resonanz zu suchen.

Für dieselbe Auffassung spricht eine Angabe in der zweiten Auflage von Winkelmanns Handbuch der Physik (6. p. 735), daß man nämlich mit einem Geisslerrohre nicht in gewöhnlicher Weise Absorptionslinien herstellen (infolge zu hoher Temperatur?), wohl aber Selbstumkehr in derselben beobachten kann.

(Eingegangen 22. Oktober 1907.)

10. *Über die Begleiterscheinungen des inversen longitudinalen Zeemaneffektes;*
von Ludwig Geiger.

Unter obigem Titel habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ vor kurzem über meine Untersuchungen ausführlich berichtet. Durch ein Versehen sind die am Schlusse mitgeteilten Konstantenwerte in einer intermediären Form, nämlich vor Reduktion auf absolute Einheiten angegeben und dadurch unvergleichbar. Nachstehend teile ich ergänzend die reduzierten Werte mit:

I. Die magnetischen Konstanten c_i und d_i' .

Für die longitudinalen Quatruplette von Natrium ist:

λ in A.E.	$d\lambda_s$ in cm. 10^{-8}	$d\lambda_i$ in cm. 10^{-8}	$\delta_s \cdot 10^{30}$	$\delta_i \cdot 10^{30}$	R	$c_i \cdot 10^{23}$	$d_i' \cdot 10^5$
5890,19	0,25	0,15	1,33	0,80	10250	0,10	6,6
3302,47	0,08	0,05	0,43	0,27	„	0,081	3,9

Für die longitudinalen Duplette ergeben sich die folgenden Werte, wobei die eingeklammerten unter Annahme der Prestonschen Regel extrapoliert sind:

Element	λ in A.E.	$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$2\delta \cdot 10^{30}$	R	$c_i \cdot 10^{23}$
Natrium	5896,52	0,20	2,10	10250	0,21
	3303,07	(0,064)	(0,68)	„	(0,066)
	7701,92	0,24	2,6	„	0,25
Kalium	7668,54	0,23	2,4	„	0,23
	4047,36	(0,066)	(0,70)	„	(0,068)
	4044,29	(0,065)	(0,69)	„	(0,067)
Lithium	6708,2	0,34	3,6	„	0,35

1) L. Geiger, Ann. d. Phys. 23. p. 758 ff. 1907.

II. Die elektrische Konstante ϵ_1 .

1. Für Natrium A.E./5896 ist $\frac{8v}{lc_1R} = 1,12 \cdot 10^{31}$, und

$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$\delta \cdot 10^{10}$	χ	$\chi \delta^3 \cdot 10^{33}$
0,98	0,52	0,70	0,19
0,62	0,33	1,22	0,13
0,59	0,31	1,48	0,14
0,45	0,24	1,75	0,10
0,49	0,26	1,92	0,18
0,43	0,23	2,27	0,12

Für den Mittelwert $\chi \delta^3 = 0,14 \cdot 10^{-33}$ ist $\epsilon_1 = 1,6 \cdot 10^{-9}$.

Für A.E./5890 liefert Gleichung (1):

$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$\delta \cdot 10^{10}$	χ	$\epsilon \cdot 10^9$
1,16	0,62	0,70	5,6
0,85	0,46	1,22	5,5
0,80	0,48	1,48	5,6
0,59	0,31	1,75	3,0
0,64	0,34	1,92	4,2
0,58	0,31	2,27	4,1

Im Mittel ist $\epsilon_1 = 4,7 \cdot 10^{-9}$.

Für A.E./3303,07 ist $\epsilon_1 = 0,52 \cdot 10^{-9}$,
für A.E./3302,47 ist $\epsilon_1 = 1,25 \cdot 10^{-9}$.

2. Für Kalium A.E./7702 ist $\frac{8v}{lc_1R} = 0,94 \cdot 10^{31}$, und

$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$\delta \cdot 10^{10}$	χ	$\chi \delta^3 \cdot 10^{33}$ 1)
3,9	2,07	0,87	3,7
2,8	1,49	1,66	3,7
2,6	1,38	1,92	3,7

Für den Mittelwert $\chi \delta^3 = 3,7 \cdot 10^{-33}$ ist $\epsilon_1 = 35 \cdot 10^{-9}$.

Für A.E./7669 ist $\frac{8v}{lc_1R} = 1,02 \cdot 10^{31}$, und

$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$\delta \cdot 10^{10}$	χ	$\chi \delta^3 \cdot 10^{33}$ 1)
5,4	2,87	0,87	7,2
4,0	2,13	1,66	7,5
3,8	2,02	1,92	7,8

Für den Mittelwert $\chi \delta^3 = 7,5 \cdot 10^{-33}$ ist $\epsilon_1 = 77 \cdot 10^{-9}$.

1) In der ersten Mitteilung stand versehentlich in diesen beiden Tabellen in der Rubrik $\chi \delta^3$ nicht dieser Wert, sondern $\chi \delta$.

Für A.E./4047 ist $\frac{8\nu}{l c_1 R} = 3,45 \cdot 10^{31}$, und

$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$\delta \cdot 10^{10}$	χ	$\chi \delta^2 \cdot 10^{33}$
0,45	0,24	0,19	0,011
0,36	0,19	0,37	0,013
0,22	0,12	0,72	0,010

Für den Mittelwert $\chi \delta^2 = 0,011 \cdot 10^{-33}$ ist $\varepsilon_i = 0,38 \cdot 10^{-8}$.

Für A.E./4044 ist $\frac{8\nu}{l c_1 R} = 3,50 \cdot 10^{31}$, und

$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$\delta \cdot 10^{10}$	χ	$\chi \delta^2 \cdot 10^{33}$
0,49	0,26	0,19	0,013
0,39	0,21	0,37	0,016
0,29	0,15	0,54	0,012

Für den Mittelwert $\chi \delta^2 = 0,014 \cdot 10^{-33}$ ist $\varepsilon_i = 0,48 \cdot 10^{-8}$.

3. Für Lithium A.E./6708 ist $\frac{8\nu}{l c_1 R} = 0,67 \cdot 10^{31}$, und

$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$\delta \cdot 10^{10}$	χ	$\chi \delta^2 \cdot 10^{33}$
1,03	0,55	0,35	0,105
0,67	0,36	0,70	0,091

Für den Mittelwert $\chi \delta^2 = 0,98 \cdot 10^{-33}$ ist $\varepsilon_i = 6,6 \cdot 10^{-8}$.

III. Die Absorptionskonstante ϑ'_i .

Element	λ in A.E.	$d\lambda$ in cm. 10^{-8}	$\delta \cdot 10^{10}$	$\vartheta'_i \cdot 10^{30}$
Natrium . .	5896	0,42	0,22	1,3
	5890	0,51	0,27	1,6
	3303	0,12	0,064	0,38
	3302	0,14	0,075	0,45
Kalium . . .	7702	1,3	0,96	5,8
	7669	2,3	1,2	7,2
	4047	0,15	0,080	0,48
	4044	0,16	0,085	0,51
	3447	0,080	0,043	0,26
	3446	0,080	0,043	0,26
Lithium . .	6708	0,43	0,23	1,4

Göttingen, 7. Oktober 1907.

Anmerkung. Ich benütze die Gelegenheit, 3 Druckfehler zu berichtigen:

p. 759, Zeile 12 und 13 von oben lies statt „Schwingungszahl“ „reduzierte Schwingungszeit“.

p. 776 unten ist die Tabelle zu ersetzen durch

Feldstärke	Linie	$d \lambda / \lambda^2$			
10250	A.E./5896	-0,59		+0,59	
	A.E./5890	-0,71	-0,44	+0,44	+0,71

und

p. 790 die Gleichung $\frac{\partial^2 x}{\partial \delta^2} = \text{Max.}$ durch

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \delta^2} = \text{Max.}$$

$$\sqrt{1 + \left(\frac{\partial x}{\partial \delta}\right)^2} = \text{Max.}$$

(Eingegangen 10. Oktober 1907.)

11. Zum Gesetze von Dulong und Petit

(Erwiderung auf die Bemerkungen von R. Laemmel);
von Albert Wigand.

Hr. R. Laemmel spricht in zwei Abhandlungen der Annalen¹⁾ auf grund kritischer Überlegungen die Meinung aus, daß die übliche Formulierung und Begründung des Gesetzes von Dulong und Petit unzulässig sei. Man könne die Atomwärmenzahl willkürlich zwischen 3,5 und 9,5 annehmen; für jedes Element fände sich alsdann eine Temperatur, bei der die gewählte Zahl herauskäme. Hierauf und auf einige andere Punkte der zitierten Abhandlungen möchte ich Folgendes erwidern:

Zur Entdeckung des Gesetzes hat die Tatsache geführt, daß sich etwa bei der Zahl 6 eine wesentliche Häufungsstelle für die Atomwärmen der festen Elemente befindet. Dies läßt sich leicht zeigen. Trägt man nämlich die Atomwärmen als Funktion der Temperatur in ein Koordinatensystem ein²⁾, so ergibt sich aus dem Kurvensystem deutlich, daß nicht nur alle Elemente die Atomwärme 6 erreichen, sondern daß auch auf dem Gebiete in der Nähe des Wertes 6 die stärkste Häufung der Kurven eintritt und viele Kurven gerade hier am steilsten verlaufen, d. h. für ein relativ großes Temperaturintervall diesem Atomwärmengebiete angehören.

Ein weiterer schlagender Beleg ist die folgende Tab. II. Sie gibt eine Statistik über die Verteilung der festen Elemente auf die Atomwärmenwerte. Von den 23 festen Elementen der

1) R. Laemmel, Ann. d. Phys. 16. p. 551. 1905; 23. p. 61. 1907.

2) A. Wigand, Marburger Sitzungsber. 1906. p. 185; vgl. auch Physik. Zeitschr. 8. p. 344. 1907.

Tabelle I.

Element	Spezifische Wärme				Atomwärme			
	- 100 bis 0°	0 bis + 100°	100 bis 200°	200 bis 300°	- 100 bis 0°	0 bis + 100°	100 bis 200°	200 bis 300°
Al	0,199	0,216	0,228	0,238	5,4	5,9	6,2	6,5
Sb	0,048	0,049	0,051	0,053	5,8	5,9	6,1	6,4
Pb	0,0299	0,0309	0,0318	0,0331	6,2	6,4	6,6	6,8
B _{Krit.}	0,184	0,265	0,322	0,375	2,0	2,8	3,5	4,1
Cd	0,053	0,055	0,058	0,060	6,0	6,2	6,5	6,7
Cr	0,097	0,108	0,115	0,121	5,1	5,6	6,0	6,3
Fe	0,096	0,111	0,126	0,139	5,4	6,2	7,1	7,8
Ir	0,029	0,032	0,034	0,035	5,6	6,2	6,6	6,8
Co	0,088	0,103	0,107	0,117	5,2	6,1	6,3	6,9
C _{Diamant} . . .	0,063	0,146	0,230	0,305	0,8	1,8	2,8	3,7
Cu	0,085	0,093	0,095	0,097	5,4	5,9	6,0	6,2
Mg	0,225	0,248	0,268	0,293	5,5	6,1	6,5	7,2
Mo	0,102	0,111	0,118	0,126	5,6	6,1	6,5	6,9
Mn	0,065	0,072	0,074	0,074	6,2	6,9	7,1	7,1
Ni	0,091	0,103	0,120	0,133	5,3	6,3	7,0	7,8
Pd	0,054	0,059	0,061	0,063	5,7	6,3	6,5	6,7
Pt	0,0300	0,0332	0,0338	0,0354	5,8	6,3	6,6	6,9
Ag	0,053	0,056	0,058	0,060	5,7	6,0	6,3	6,5
Si _{Krit.}	0,131	0,180	0,198	0,204	3,7	5,1	5,6	5,8
Tl	0,0306	0,0324	0,0343	0,0360	6,2	6,6	7,0	7,3
Ty	0,090	0,112	0,148	0,168	4,3	5,4	7,1	8,1
Bi	0,0298	0,0307	0,0316	0,0336	6,2	6,4	6,6	6,8
Zn	0,085	0,093	0,097	0,102	5,6	6,1	6,3	6,7

Tab. I ist die spezifische Wärme zwischen -100° und $+300^{\circ}\text{C}$. gut bekannt. Nicht mit aufgeführt sind solche, die bei diesen Temperaturen bereits schmelzen. Die Auswahl der 23 ist aber so regellos, daß ein systematischer Fehler ausgeschlossen ist. Die Daten sind zum größten Teil aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer (3. Aufl. 1905) entnommen und nur in einigen Fällen wenig extrapoliert. Für Ti und Mo wurden die Resultate von Nordmeyer und Bernouilli¹⁾, für Mg von Stücker²⁾ und für Mn von Laemmel³⁾ mitbenutzt. Die oberen Werte für Bi sind nach den Resultaten von L. Lorenz⁴⁾ bis 250° extrapoliert.

Tabelle II.

Im Temperatur- intervall	Von 23 festen Elementen haben die Atomwärme:			
	< 5 (0,8 bis 5,0)	5,1 bis 6,0	6,1 bis 7,0	> 7 (7,1 bis 8,1)
-100 bis 0°	4	15	4	0
0 „ +100	2	7	14	0
+100 „ 200	2	3	15	3
200 „ 300	2	1	14	6

Die Häufung um den Wert 6 ist unverkennbar und trifft nicht, wie Hr. Laemmel meint, nur zufällig bei „gewöhnlicher“ Temperatur zu. Die starken Unterschreitungen fallen auf B, C, Si, Ti und werden nach Richarz⁵⁾ durch das Zusammentreffen von kleinem Atomgewicht und kleinem Atomvolumen verständlich. Größere Überschreitungen kommen bei Fe, Mg, Mo, Ni, Tl, Ti in höherer Temperatur vor, was sich für einige dieser Substanzen wohl dadurch erklären läßt, daß nicht weit über der Beobachtungstemperatur der

1) P. Nordmeyer u. A. L. Bernouilli, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 9. p. 175. 1907.

2) N. Stücker, Wiener Ber. 114. Abt. IIa. p. 657. 1905.

3) R. Laemmel, Ann. d. Phys. 16. p. 551. 1905.

4) Vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl. 1905. p. 386.

5) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 714. 1893.

Schmelzpunkt oder ein Umwandlungspunkt liegt, dessen Nähe, schon ehe er erreicht wird, durch latente Wärme auf die spezifische Wärme vergrößernd wirkt.¹⁾ Aus diesem Grunde erscheint auch Hrn. Laemmels Satz von der Konstanz der „Schmelzpunktatomwärmen“ als recht problematisch, da die spezifische Wärme dicht *unter* dem Schmelzpunkte nur in wenigen Fällen ganz frei von Schmelzwärme gemessen werden kann, besonders bei den Metallen, die ja meistens schon vor dem Schmelzen erweichen. Die experimentelle Bestätigung dieses Satzes läßt daher auch viel zu wünschen übrig. Eher noch könnte man die Temperaturen dicht *über* dem Schmelzpunkte für „vergleichbar“ halten; es ergibt sich aber auch für diese aus den vorliegenden Daten keine ganz konstante Atomwärmenzahl. Auch das ist wiederum nicht zu verwundern, da die Molekularbewegung des flüssigen Zustandes komplizierter ist.

Nimmt man anstatt der direkt meßbaren spezifischen Wärme bei konstantem Drucke c_p die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v , wie sie aus thermodynamischen Beziehungen berechnet werden kann, so wird die Häufung um einen konstanten Mittelwert der Atomwärme noch dichter. Dies ist kürzlich von G. N. Lewis²⁾ festgestellt worden: bei 20° ist von 19 festen Elementen die mittlere Abweichung vom Mittelwerte der Atomwärme für c_v nur etwa halb so groß als für c_p .

Zu Hrn. Laemmels theoretischen Überlegungen möchte ich nur bemerken, daß mir *seine* Darstellung und Kritik der Richarzschen Theorie den Kern der Sache nicht zu treffen scheint. Bei unbefangener Prüfung der Tatsachen lösen sich doch die meisten Schwierigkeiten. Im übrigen muß auf die Originalarbeiten³⁾ verwiesen werden.

1) Näheres hierüber A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 105. 1907.

2) G. N. Lewis, Zeitschr. f. anorg. Chem. 55. p. 200. 1907; Journ. Amer. Chem. Soc. 29. p. 1165. 1907.

3) F. Richarz, Sitzungsber. d. Physik. Ges. Berlin, 24. Febr. 1893; Wied. Ann. 48. p. 708. 1893; 67. p. 704. 1899; Naturw. Rundschau 9. p. 221 u. 237. 1894; 15. p. 221. 1900; Lämprecht-Festschrift, Greifswald 1900; Marburger Sitzungsber. 1904. p. 61; 1905. p. 100; 1906. p. 187.

Schließlich sei auf einige Irrtümer in Hrn. Laemmels zweiter Abhandlung aufmerksam gemacht:

1. Es heißt dort¹⁾: „Leider übersahen beide Autoren (Richarz und Einstein) die experimentelle Tatsache, daß der Wert 6 oder 6,4 überhaupt immer überschritten wird.“ Soviel bis jetzt experimentell festgestellt ist, überschreiten Be, B, C, Si, S nicht die Atomwärme 6,4.

2. Aus experimentell ermittelten Daten (thermische Ausdehnung, Kompressibilität, adiabatische Temperaturänderung bei plötzlicher Ausdehnung), soweit sie damals bekannt waren, hat F. Richarz²⁾ berechnet, daß bei festen Metallen das Verhältnis c_p/c_v den Wert 1,04 erreichen kann. Nach neuen Messungen von T. W. Richards hat G. N. Lewis (l. c.) berechnet, daß c_p sogar bis zu 15 Proz. größer sein kann als c_v . Die Differenz von c_p und c_v ist also so sehr klein nicht, wie Hr. Laemmel auf p. 70 meint.

3. In der Tab. 2 auf p. 67 wird die Prüfung des Satzes von der Konstanz des Produktes aus Atomvolumen, absoluter Schmelztemperatur und Ausdehnungskoeffizient vorgenommen. Die angeführten „Atomvolumina δ “ sind zwar denen nach üblicher Definition ($\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Dichte}}$) proportional, nur die Werte für As und Mg nicht. Während bei der Formulierung des Satzes im Texte der Volumenausdehnungskoeffizient α gesetzt wird, sind in der Tabelle bei allen Elementen, außer Hg und As, die linearen Ausdehnungskoeffizienten aufgeführt, bei Hg jedoch der kubische und bei As gar das Zehnfache des linearen. Bei exakterer Benutzung des vorliegenden Zahlenmaterials wird die „überraschend gute“ Übereinstimmung der berechneten Konstanten nicht besser.³⁾

Vgl. auch A. Wigand, Diss. Marburg 1905; Marburger Sitzungsber. 1906. p. 185; Ann. d. Phys. 22. p. 64 u. 99. 1907; Physik. Zeitschr. 8. p. 344. 1907.

1) l. c. p. 70.

2) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 712—713. 1893; vgl. auch Marburger Sitzungsber. 1906. p. 187.

3) Für Sb ist $\alpha \cdot \delta \cdot T = 77 \cdot 10^7$, für Pb $131 \cdot 10^7$ bei 0°.

4. Es ist leider beim Nachrechnen nicht mehr zu verfolgen, wie Hr. Laemmel in der Tab. 1 auf p. 62 einige Zahlenwerte der spezifischen Wärme extrapoliert hat. Vor allem bleibt mir unklar, wie man aus einem einzelnen, für weißes Zinn bei $0-21^{\circ}$ beobachteten Werte sowohl auf höhere wie auf tiefere Temperaturen extrapolieren kann.

Dresden, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
im Oktober 1907.

(Eingegangen 2. November 1907.)

12. Die Zustandsgleichung (zur Richtigstellung); von G. Jäger.

In seiner Monographie „Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie“¹⁾ widmet J. P. Kuenen einen besonderen Abschnitt der „Theorie von Jäger“. Diese Theorie geht von der einseitigen Annahme aus, daß bei der Verdichtung der Gase das Volumen mit wachsendem Druck deshalb rascher abnehmen muß, als nach dem Boyle-Charlesschen Gesetz zu erwarten steht, weil die Molekeln *Abstoßungskräfte* aufeinander ausüben, demzufolge die mittlere Geschwindigkeit derselben bei der Kompression kleiner werden muß. Bei den vielen Beweisen, die heutzutage für den Satz existieren, daß bei Temperaturgleichgewicht die mittlere Energie der Gasmolekeln unabhängig von den äußeren Kräften ist, ist obige Ansicht natürlich nicht mehr haltbar, und ich habe in verschiedenen Abhandlungen über diesen Gegenstand gezeigt, daß ich die erwähnte Vorstellungsart längst fallen gelassen habe. Wenn J. P. Kuenen erwähnt, daß obige Theorie auch Eingang in Winkelmanns Handbuch der Physik gefunden hat, so gilt dies ebenfalls nicht mehr für die zweite Auflage, welche ein Jahr vor Kuenens Monographie erschien. Es heißt dort Bd. III p. 711 wörtlich: „Es liegt nahe, den Molekeln *Anziehungskräfte* zuzuschreiben, da ja sonst ein Verflüssigen der Gase und ein Überführen in den festen Zustand bei abnehmender Temperatur kaum denkbar wäre.“ Ebenfalls ein Jahr vor Kuenens Werk erschien meine Schrift „Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie“ in der oben erwähnten Sammlung „Wissenschaft“, in welcher die genannte Art der Abweichung der Gase vom Boyle-Charlesschen Gesetz den *Anziehungskräften* der Molekeln zugeschrieben und überall, besonders bei der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten, die

1) J. P. Kuenen, „Die Wissenschaft“, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1907.

Gültigkeit des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes als oberste Regel angesehen wird.

Wie leicht man bei der Schwierigkeit des genannten Gebietes zu Vorstellungen und Theorien gelangen konnte, die sich nachträglich als unhaltbar erwiesen, geht aus Boltzmanns Abhandlung „Über die Möglichkeit der Begründung einer kinetischen Gastheorie auf anziehende Kräfte allein“¹⁾ hervor, in welcher er annahm, daß sich die Gasmolekeln, die nach der gewohnten Vorstellung innerhalb der Wirkungssphäre unendlich große Abstoßungskräfte aufeinander ausüben, sich genau so verhalten würden, wenn man unendlich große Anziehungskräfte annehmen würde. Daß man es hier mit einem Trugschluß zu tun hat, erkennt man wiederum am besten aus der Gültigkeit des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes, nach welchem sich ein derartiges Gas von selbst auf einen unendlich kleinen Raum zusammenziehen müßte. Es klingt nun fast wie Ironie, wenn J. P. Kuenen auf p. 203 seines Buches zur Begründung einer von Dieterici aufgestellten Zustandsgleichung wörtlich sagt: „Man kann den Einfluß der molekularen Attraktion auf den von einer Substanz ausgeübten Druck in anderer Weise, als diese von van der Waals geschehen ist, in Rechnung bringen. Wenn Moleküle gegen die Wand des Gefäßes hinfliegen, so werden sie beim Erreichen der Grenzschicht durch die einseitige Anziehung nach innen in ihrer Bewegung gehemmt und daher entweder die Wand gar nicht oder wenigstens nur mit kleinerer als der normalen Geschwindigkeit erreichen: es wird dadurch der Druck auf die Wand in einem bestimmten Verhältnis verkleinert.“ Es wird also hier dieselbe Vorstellungsweise, die Kuenen bei mir gerügt hat, als „eine theoretische Grundlage“ hingestellt. Natürlich ist sie hier nach dem gegenwärtigen Stand der kinetischen Theorie der Materie ebensowenig berechtigt wie in den früher angeführten Fällen.

Wien, den 11. Oktober 1907.

1) L. Boltzmann, Ann. Wied. 24. p. 37 ff. 1885.

(Eingegangen 15. Oktober 1907.)

